

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2001年11月1日 (01.11.2001)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 01/81471 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 71/12, 67/00, C08G 65/48 Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台  
3-10-1-5-33 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03458
- (22) 国際出願日: 2001年4月23日 (23.04.2001) (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);  
〒107-6038 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク  
森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国(国内): CN, JP, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ:  
特願2000-123499 2000年4月25日 (25.04.2000) JP (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加茂 弘 (KAMO,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



WO 01/81471 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition whose color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy, and mechanical properties are simultaneously on sufficiently high levels and which, in particular, has significantly good color tone and is extremely reduced in foreign substance content. The resin composition is obtained by melt-kneading (A) 99 to 1 wt.% functional polyphenylene ether resin obtained by reacting a mixture comprising (a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether and (b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected among a conjugated nonaromatic dicene compound, a dicyanophilic compound having one dicyanophilic group, and precursors of these dicene and dicyanophilic compounds at a temperature which is not lower than room temperature and is not higher than the melting point of the ingredient (a), together with (B) 1 to 99 wt.% liquid-crystal polyester.

[統葉有]



## (57) 要約:

本発明の目的は、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物を提供することである。

即ち、本発明は、(A) (a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジエノフィル基を有するジエノブイル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤 0.01 ~ 10.0 重量部との混合物を、室温以上かつ (a) の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂 99 ~ 1 重量% と、(B) 液晶ポリエステル 1 ~ 99 重量% を溶融混練して得られる樹脂組成物である。

## 明細書

### 樹脂組成物

#### <技術分野>

本発明は、射出成形や押出成形などによって得られる成形品などに利用できる耐熱性、難燃性、成形加工性、機械特性バランスに優れ、特に色調と異物の少なさに極めて優れた新規な樹脂組成物に関するものである。

#### <背景技術>

一般に、ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その溶融粘度が高いために成形性が悪い、また耐薬品性が悪い、耐衝撃性が低い等の欠点を有している。ポリフェニレンエーテルのこのような欠点を改良するためポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化、あるいはポリフェニレンエーテルの変性が従来から行われてきた。

例えばポリフェニレンエーテルの変性に関する技術として、特公昭52-19864号公報、特公昭52-30991号公報には、ポリフェニレンエーテルを溶液状態で、ラジカル発生剤の存在下で、スチレン及び無水マレイン酸、あるいは、他の重合可能な変性用化合物と混合し、長時間重合することにより官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、溶解、重合工程、更には、溶媒除去工程が必要であり、設備面・エネルギー面でコストが割高なものになる。

また、特公平3-52486号公報、米国特許第4654405号、特開昭62-132924号公報、米国特許第4888397号、特表昭63-500803号公報、特開昭63-54425号公報には、ポリフェニレンエーテルをラジカル発生剤の存在下、または、ラジカル発生剤が非存在下で、無水マレイン酸、あるいは、他の反応可能な変性用化合物と混合し、溶融混練などの溶融状態で変

性し、官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらのことでは、ポリフェニレンエーテルを溶融混練できる温度が非常に高温であることと、ポリフェニレンエーテルの溶融粘度が非常に高いことから、反応温度が非常に高くなるために種々の問題が発生している。

即ち、従来の溶融混練法で得た官能化ポリフェニレンエーテルは加工温度が分解温度に近いために、熱劣化による変色が起こり、この官能化ポリフェニレンエーテルは色調に問題を生ずる。さらにポリフェニレンエーテル由来の炭化物として黒色異物が成形品に残り、絶縁性や外観低下を招くものである。従って、従来技術で得られる官能化ポリフェニレンエーテルは設備面・エネルギー面での問題があるか、又は、色調と外観、耐熱性、機械物性のバランスが不充分なため、産業界の要求に十分応えるものではなかった。

一方、ポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化に関する技術として、例えば米国特許第4386174号、特開昭56-115357号公報に、液晶ポリエステルにポリフェニレンエーテルなどの重合体を配合し、ポリフェニレンエーテルの溶融加工性を改良することが提案されているが、十分とはいえないものであった。また特開平2-97555号公報には、はんだ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリレンオキサイドを配合することが提案され、さらには米国特許第5498689号、特開平6-122762号公報には、アミン類で変性したポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルを配合することが提案されているが、いずれも色調と異物の少なさや耐熱性と成形加工性の両立という観点においては十分とはいえないものであった。

本発明は、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

### <発明の開示>

本発明者は、上記課題を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の変性方法によって得られた官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂と液晶ポリエステル

を配合することにより、色調と異物の少なさと成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

1. (A) (a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤 0.01 ~ 10.0 重量部との混合物を、室温以上かつ (a) の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂 99 ~ 1 重量% と、(B) 液晶ポリエステル 1 ~ 99 重量% を溶融混練して得られる樹脂組成物、

2. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂が、平均粒子径 10 ~ 500  $\mu\text{m}$  の粉体である上記 1 に記載の樹脂組成物、

3. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、室温以上かつ (a) のガラス転移温度以下の範囲である上記 1 に記載の樹脂組成物、

4. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、120 °C 以上 220 °C 以下の範囲である上記 1 に記載の樹脂組成物、

5. (b) 変性剤が、(i) 炭素-炭素二重結合と (ii) 少なくとも 1 個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基のうち少なくとも 1 種とを分子構造内に持つ化合物である上記 1 に記載の樹脂組成物、

6. (b) 変性剤が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレートのいずれかである上記 1 に記載の樹脂組成物、

7. (b) 変性剤が、無水マレイン酸である上記 1 に記載の樹脂組成物、

8. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(C) 多価金属元素を含有する化合物が 0.001 ~ 5 重量部添加された上記 1 に記載の樹脂組成物、

9. (C) 多価金属元素を含有する化合物が、ZnO、ZnS、SnO、SnS、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛およびMgO から選ばれる 1 種以上である上記 1 に

記載の樹脂組成物、

10. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された上記 1 に記載の樹脂組成物、

11. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された上記 8 に記載の樹脂組成物、

12. 上記 1 から 11 のいずれかに記載の樹脂組成物から成形することにより得られる耐熱部品、

13. 耐熱部品が自動車用耐熱部品または事務機器用耐熱部品である上記 12 に記載の耐熱部品、

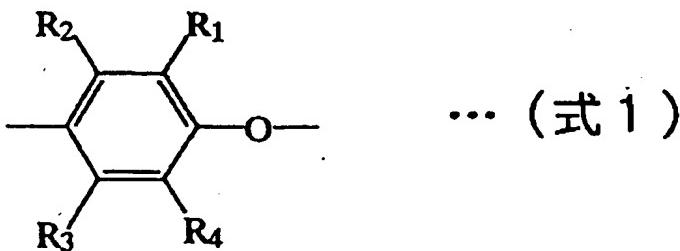
を提供するものである。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明で用いる (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤 0.01 ~ 10.0 重量部との混合物を、室温以上かつ (a) の融点以下の反応温度で反応して得られる。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルとは、(式 1) の繰り返し単位構造



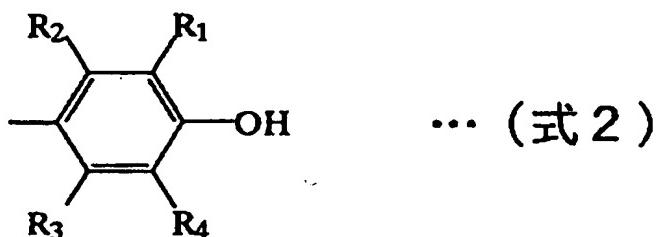
(R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル

を表わす。) からなり、還元粘度 (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30°C 測定) が、0.15~1.0 dl/g の範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0.20~0.70 dl/g の範囲、最も好ましくは0.40~0.60 の範囲である。

このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル) 等が挙げられ、さらに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) が好ましい。

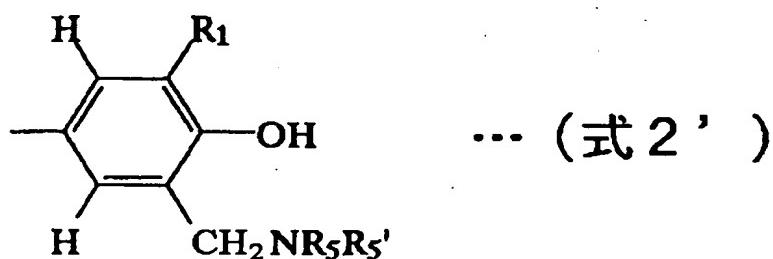
本発明で使用する (a) ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法も (a) ポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルの末端構造は、下記 (式2) の構造であることが好ましい。



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ前記(式1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>と同様に定義される。]

さらに、本発明のポリフェニレンエーテル(a)の末端構造は、下記(式2')の構造を有することが更に好ましい。



[式中、R<sub>5</sub>、R<sub>5'</sub>は水素またはアルキル基を表す。]

本発明では、融点を持つ結晶性ポリフェニレンエーテルを原料であるポリフェニレンエーテルとして用いる。

結晶性ポリフェニレンエーテルとその融点の関係を示した文献としては、例えば、Journal of Polymer Science, Part A-2 (6) 1141 - 1148頁 (1968年)、European Polymer Journal (9) 293 - 300頁 (1973年)、Polymer (19) 81 - 84頁 (1978年)などがある。

本発明では、(a) ポリフェニレンエーテルの融点は、(a)に対する示差熱走査型熱量計(DSC)の測定において、20°C/分で昇温するときに得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピクトップ温度で定義され、ピクトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

本発明のポリフェニレンエーテル（a）は、溶液より沈殿して得られる粉末状のもので、融点が240°C～260°Cのポリフェニレンエーテルであることが好ましい。また、このパウダーはDSC測定におけるピークから得られる融解熱（△H）が2J/g以上であることが好ましい。

本発明で用いる（b）変性剤は、共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤である。中でも変性剤（b）は、（i）炭素-炭素二重結合と（ii）少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基の内少なくとも1種とを分子構造内に持つ化合物であることが好ましい。好ましい変性剤としては、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアルコール、アクリルアミド、などが挙げられる。中でも無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレートのいずれかであることが更に好ましく、無水マレイン酸であることが極めて好ましい。

本発明の（b）変性剤の配合量は、（a）ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、0.01～10.0重量部である。好ましくは0.1～5.0重量部であり、さらに好ましくは0.5～3.0重量部である。（b）変性剤が0.01重量部未満の場合、官能基の量が不十分であり、10.0重量部を越える場合、官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂中に未反応の変性剤（b）が多量に残留し、成形する際にシルバーストリークスの原因になる。

本発明において（a）ポリフェニレンエーテルと（b）変性剤を反応させる反応温度は、室温以上かつ（a）の融点以下の温度である。反応温度が室温未満の場合、（a）ポリフェニレンエーテルと（b）変性剤は充分反応しない。ここで室温とは、27°Cである。反応温度が（a）ポリフェニレンエーテルの融点を越える場合、（a）が融解し粘度が上昇するため、（b）変性剤との混合が阻害され、反応は促進しない。この時、（a）と（b）とを強力に混練して反応を促進すると、

混練時の発熱により (a) ポリフェニレンエーテルの色調が悪くなる。

さらに反応温度は、室温以上かつ (a) ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以下であることが好ましく、特に好ましい範囲は 100 ~ 230 °C、最も好ましい範囲は 120 ~ 220 °C である。

本発明において、反応圧力は 0 ~ 2 MPa の範囲であることが好ましく、さらに 0 ~ 1 MPa の範囲であることが極めて好ましい。

本発明の (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は固体状であり、さらに平均粒子径 10 ~ 500 μm の粉体であることが好ましい。ここで平均粒子径とは、粉体を振動ふるいで各粒径に分別し、各ふるいに残った粉体の重量を測定し、全粉体重量の 50 % の量が残ったふるいの中で最も細かいふるいの目の大ささをもって表す。(A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の平均粒子径はさらに 20 ~ 400 μm が好ましく、50 ~ 300 μm であることがより好ましい。平均粒子径が 10 μm 未満だと、飛散などの問題で取り扱いにくく、500 μm より大きいと、本発明の樹脂組成物から得られる成形体の色調と黒色異物の少なさと耐熱性と難燃性が同時に十分なレベルで達成できず好ましくない。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤との反応方法は特に限定されるものではないが、反応器としてパドルドライヤーを用い製造することが好ましい。ジャケット温度を所望の温度に設定したパドルドライヤーを用いることにより、効率的に製造することができる。

さらに反応器としてヘンシェルミキサーを用い製造することが好ましい。ヘンシェルミキサーを用いると、(a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤を効率的に混合でき、かつ、剪断発熱により加熱でき、温度制御も可能であり、本発明の官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を効率的に製造することができる。また、(b) 変性剤をガス状にして流通させて反応させてもよい。

さらに本発明の (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は反応助剤を添加して製造することが可能である。この反応助剤としては、ラジカル発生剤、酸、塩基、有機塩、無機塩が好ましい。ラジカル発生剤としては、ジアルキルバーオキサイド、ジアシルバーオキサイド、バーオキシカーボネート、ヒドロパー

オキサイド、バーオキシケタール等が挙げられる。

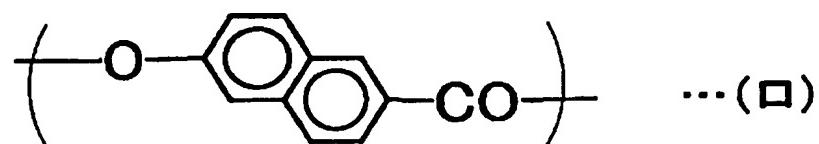
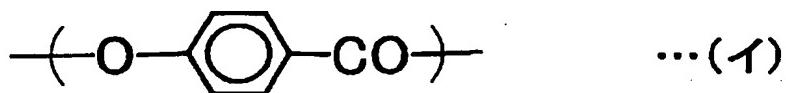
また、本発明の（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、実質上、全ての分子鎖が官能化されたポリフェニレンエーテルでもよいし、官能化されていないポリフェニレンエーテル分子鎖と官能化されたポリフェニレンエーテル分子鎖が混在した物であってもよい。ただし、色調と異物の少なさの観点から、すべての分子鎖に対する官能化されたポリフェニレンエーテル分子鎖の割合は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がより好ましく、さらに95%以上が好ましい。

さらに（a）ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、（b）変性剤が0.01～10.0重量部付加されていることが好ましい。この付加量は、さらに好ましくは0.1～5.0重量部、より好ましくは0.1～1.0重量部である。この付加量が0.01重量未満だと、（B）成分とのアロイに不十分である。一方、10.0重量部より多いと、本発明の樹脂組成物から得られる成形品の耐熱性の低下や色調の低下の原因になる。

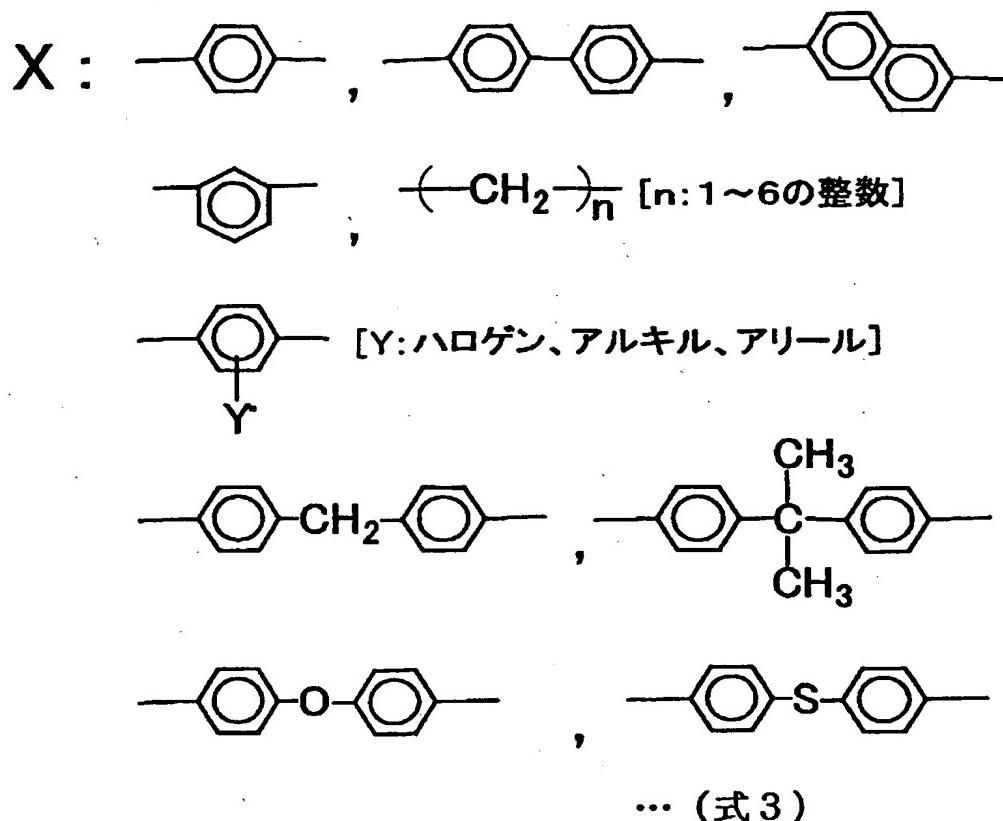
また、本発明の（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、本発明の特徴を損なわない範囲で、芳香族ビニル系重合体を含んでいてもよい。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、耐熱性の観点から、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂が70wt%以上、好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上である。

本発明の（B）液晶ポリエステルはサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートを主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸お

および4, 4' -ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用される（B）液晶ポリエステルとしては、下記構造単位（イ）、（ロ）、および必要に応じて（ハ）および／または（ニ）からなるものが好ましく用いられる。



ここで、構造単位（イ）、（ロ）はそれぞれ、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位（イ）、（ロ）を使用することで、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位（ハ）、（ニ）中のXは、下記（式3）よりそれぞれ任意に1種あるいは2種以上選択することができる。



構造式(ハ)において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、2, 6 -ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノールAから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンであり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニルである。構造式(ニ)において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸または2, 6 -ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸である。

構造式(ハ)および構造式(ニ)は、上記に挙げた構造単位を少なくとも1種あるいは2種以上を併用することができる。具体的には、2種以上併用する場合、構造式(ハ)においては、1) エチレングリコールから生成した構造単位／ハイドロキノンから生成した構造単位、2) エチレングリコールから生成した構造単位／4, 4' -ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3) ハイドロキ

ノンから生成した構造単位／4，4'－ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

また、構造式（二）においては、1) テレフタル酸から生成した構造単位／イソフタル酸から生成した構造単位、2) テレフタル酸から生成した構造単位／2,6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げることができる。ここでテレフタル酸量は2成分中、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。テレフタル酸量を2成分中40重量%以上とすることで、比較的に流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル（B）成分中の構造単位（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）の使用分割は特に限定されない。ただし、構造単位（ハ）と（ニ）は基本的にほぼ等モル量となる。

また、構造単位（ハ）、（ニ）からなる構造単位（ホ）を、（B）成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1) エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2) ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3) 4,4'－ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4) 4,4'－ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5) ピスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げることができる。



本発明の（B）液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の目的を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。本発明の（B）成分の溶融時の液晶状態を示し始める温度（以下、液晶開始温度という）は、好ましくは150～350°C、さらに好ましくは180～320°C、特に好ましくは200～300°Cである。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい色調と耐熱性と成形加工性バランスの良いものとする。また、液晶開始温度を150～270°Cにすることで、特に成形品表面外観上好

ましい。また、液晶開始温度を250～350°Cにすることで、得られる組成物の高温における耐摩耗性、耐薬品性、剛性、耐クリープ性、リブ強度などを好ましい範囲で持続することができる。

本発明の(B)成分の熱変形温度(ASTM D 648に準拠、荷重1.82 MPa)は、好ましくは130～300°C、さらに好ましくは150～280°C、特に好ましくは170～270°Cである。熱変形温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい耐熱性と機械的特性のバランスの比較的良いものとする。また、熱変形温度を130～270°Cにすることで、成形加工性、ボス割れやヒンジ特性などが比較的良好な樹脂組成物となる。また、熱変形温度を210～300°Cにすることで、得られる樹脂組成物の高温での耐クリープ性、剛性を比較的良好にし、射出成形での成形サイクルを比較的短縮化できる。

本発明の(B)液晶ポリエステル成分の25°C、1MHzにおける誘電正接( $\tan \delta$ )は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.02以下である。この誘電正接の値が小さければ小さいほど、誘電損失は小さくなり、この樹脂組成物を電気・電子部品の原料として用いる時、発生する電気的ノイズが抑制され好ましい。特に25°C、高周波数領域下、すなわち1～10GHz領域において、誘電正接( $\tan \delta$ )は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.02以下である。

本発明の(B)液晶ポリエステル成分の見かけの溶融粘度(液晶開始温度+30°Cでずり速度100/秒)は、好ましくは100～30000ポイズ、さらに好ましくは100～20000ポイズ、特に好ましくは100～10000ポイズである。見かけの溶融粘度をこの範囲にすることは、得られる組成物の流動性を好ましいものとする。本発明の(B)成分の溶融状態(液晶状態)における熱伝導率は、好ましくは0.1～2.0W/mK、さらに好ましくは0.2～1.5W/mK、特に好ましくは0.3～1.0W/mKである。溶融状態(液晶状態)での熱伝導率をこの範囲にすることで、得られる組成物の射出成形サイクルを比較的短縮化することができる。

本発明における(A)官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の配合量は、

99～1重量%で、好ましくは90～10重量%で、さらに好ましくは80～20重量%である。この配合量が99重量%より多いと、成形加工性が大きく低下してしまい、1重量%より少ないと、(A)成分の官能基の効力が発揮されず、十分な相容化効果が得られない。

本発明における(B)成分の液晶ポリエステルの配合量は、1～99重量%で、好ましくは10～90重量%で、さらに好ましくは20～80重量%である。この配合量が99重量%より多いと、表面平滑性が出にくく外観低下を招き、高価になってしまふ。この配合量が1重量%より少ないと、十分な成形加工性が得られない。

本発明における(C)多価金属元素を含有する化合物とは、I価、II価またはIII価をとりうる金属元素を含有する化合物のことである。本発明の(C)I価、II価またはIII価の金属元素を含有する化合物は、金属を含有する無機化合物または有機化合物である。さらに本発明の(C)成分は、本質的に金属元素を主たる構成成分とする化合物である。

I価、II価またはIII価をとりうる金属元素の具体例として、Li、Na、K、Zn、Cd、Sn、Cu、Ni、Pd、Co、Fe、Ru、Mn、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Al元素が挙げられる。中でもZn、Sn、Mg、Cd、Alが望ましく、さらにはZn元素がより好ましい。さらにI価、II価またはIII価をとりうる金属元素を含有する化合物の具体例として、上記金属元素の酸化物、硫化物、脂肪族カルボン酸塩が望ましい。すなわち酸化物としてはLi<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、ZnO、CdO、SnO、CuO、Cu<sub>2</sub>O、NiO、PdO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuO、RuO<sub>4</sub>、MnO、MnO<sub>2</sub>、PbO、MgO、CaO、SrO、BaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などである。そして、硫化物としてはLi<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>S、K<sub>2</sub>S、ZnS、CdS、SnS、CuS、Cu<sub>2</sub>S、NiS、PdS、CoS、FeS、Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、RuS、RuS<sub>4</sub>、MnS、MnS<sub>2</sub>、PbS、MgS、CaS、SrS、BaS、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などである。そして、脂肪族カルボン酸塩としては、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸すず、ステアリ

ン酸銅、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸パラジウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸第一鉄、ステアリン酸第2鉄、ステアリン酸ルテニウム、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウムなどである。中でも好ましい具体例は、ZnO、ZnS、ステアリン酸亜鉛、CdO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。

本発明における(C)多価金属元素を含有する化合物の添加量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、0.001~5重量部が好ましく、0.01~3重量部がより好ましく、0.1~1重量部がさらにより好ましい。この(C)成分の共存により、耐衝撃性が大きく改良される。特にダート衝撃において、飛躍的な向上を得ることができる。(C)成分の添加量が0.001重量部より少ないと十分な耐衝撃性改良効果が得られない。また5重量部を超えると組成物における比重の増大を招くだけである。

本発明における(D)無機充填剤とは、強度付与剤として、ガラス纖維、金属纖維、チタン酸カリウム、炭素纖維、炭化ケイ素、セラミック、窒化ケイ素、マイカ、ネフェリンシナイト、タルク、ウォラストナイト、スラグ纖維、フェライト、ガラスピース、ガラスパウダー、ガラスバルーン、石英、石英ガラス、酸化チタン、炭酸カルシウム、などの無機化合物があげられる。中でも、流動性、耐熱性、機械特性、のバランスからガラス纖維、炭素纖維が好ましく用いられ、さらに好ましくはガラス纖維が用いられる。これら無機系の充填剤の形状は限定されるものではなく、纖維状、板状、球状などが任意に選択できる。

また、これらの無機系の充填剤は、2種類以上併用することも可能である。また、必要に応じて、シラン系、チタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

また(D)無機充填剤の配合量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、0.1~200重量部、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは2~20重量部である。この配合量が0.1より少ないと、十分な剛性と耐熱性が得られにくい。また200重量部より多いと、十分な流動性が得られに

くい。

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、無機リン系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤など）、エラストマー（エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン－無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエスチルエラストマー、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、造核剤、滑剤、無機系導電付与剤（導電性金属繊維、導電性カーボンブラック、カーボンファイバー等）、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンパリミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は特に限定されるものではないが、通常150～350°Cの中から任意に選ぶことができる。

さらには、押出機の第一フィード口から（a）ポリフェニレンエーテルと（b）変性剤を投入し、第一フィード口から第二フィード口の間において、押出機内の温度を調整し、すなわち室温以上かつ（a）の融点以下の温度にて反応混練し、（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を製造したのち、該押出機の第二フィード口以降の温度を（A）成分、（B）成分がともに溶融する温度に設定し、第二フィード口から（B）液晶ポリエステルなどを投入し、該（A）官能化ポリフェニレンエーテルと該（B）液晶ポリエステルなどを押出機内で溶融混練して樹脂組成物を製造する方法も挙げられる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形品として成形できる。これら成形品は、耐熱性、難燃性、流動性バランスに優れ、本発明において、耐熱部品と呼ばれる。特に耐熱性、難燃性が要求される用途、自動車用耐熱部品あるいは事務機器用耐熱部品に好適である。自動車用耐熱部品は例えば、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、I Cレギュレーター、ライトディヤー用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキバットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキバット磨耗センサー、エアコン用サーモスタッフベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインベラー、タービンペイン、ワイヤーモータ一部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスマッショング用ワイヤーハーネス、ウインドウウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの部品、ホイールキャップ、ランプソケット、ランプハウジング、ランプエクステンション、ランプリフレクターなどが好適である。中でも軽量性、耐熱性、難燃性、機械特性のバランスからランプエクステンション、ランプリフレクターが好適である。また、事務機器用耐熱部品は、例えば、エアコン部品、タイプライタ一部品、ワードプロセッサー部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品などが好適である。中でも耐熱性、難燃性、機械特性、比重のバランスから複写機のトナー定着ロールの周辺部品が好適である。また、導電性付与剤が添加された本発明の樹脂組成物を成形することにより得られる部品は導電性、流動性、耐熱性、難燃性に優れることから燃料電池用セパレーターに好適である。

本発明における樹脂組成物が優れた物性、とりわけ色調及び黒色異物の少なさに優れる理由は必ずしも明らかではないが、例えば以下のように考察することができる。すなわち、ポリフェニレンエーテルを官能化する際、従来の溶融法では高温を経るため、官能基がさらに変性してしまったり、またポリフェニレンエーテル分子鎖の転移反応などの副反応を誘発し、分子量変化や着色や黒色異物発生の原因となるが、本発明ではポリフェニレンエーテルの融点以下という比較的低温で官能化しているため、好まれざるポリマーの副反応も抑制されていると考えられる。さらに（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の官能基が失活することなく、高い反応性が保持され、その官能基と（B）液晶ポリエステルが有している水酸基やカルボキシル基との相互作用が向上するためと考えられる。

#### ＜実施例＞

本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

（製造例 1）官能化されたポリフェニレンエーテル（P P E - 1）の製造例  
a - 1 : ポリフェニレンエーテル（2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度 0.43 のポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）で、示差熱走査型熱量計（D S C）の測定を行い、20°C/分で昇温するときに得られる温度-熱流量グラフのピークトップ温度を融点とした時に、単一のピークを示し、その融点は 250°C であったもの。）

b - 1 : 無水マレイン酸

ポリフェニレンエーテル（a - 1）10 kg と変性剤（b - 1）0.05 kg とを内部の温度を測定する温度計、オイルジャケット、攪拌機付きのガス注入口がついたオートクレーブ中に入れた。室温にて、ガス注入口を通して、内部を 10 mmHg まで減圧にした後に、大気圧の窒素を導入し、内部を窒素置換した。

この操作を三回繰り返し、オートクレーブを密封した。減圧・窒素置換時に、系外に出る（a - 1）、（b - 1）を捕集したところ、系外に出た（a - 1）、（b - 1）は、それぞれ、0.1 kg、及び、0.008 kg であった。

オイルジャケットに200°Cに設定したオイルを循環し、攪拌機を作動し、1時間攪拌を継続した。オイル循環を止め、内温が室温になるまで放置した後、オートクレーブを開放し、パウダー状の内容物（c-1）を採取した。内容物（c-1）は溶融物を混入しておらず、内容物（c-1）の質量は、10.0 kgであった。

内容物（c-1）を50 lのアセトンで洗浄しフィルターを用いて濾別した。この操作を5回繰り返し、洗浄された洗浄物1（d-1）及び、濾液1（e-1）を得た。ガスクロマトグラム分析した結果、濾液1（e-1）中に含まれる変性剤（b-1）は、0.005 kgであった。洗浄物1（d-1）を乾燥した乾燥物1（f-1）から20 g分取したものを、ソックスレー抽出器を用いて40 m lのアセトンで環留抽出した。熱アセトンで洗浄された洗浄物2（g-1）及び、抽出液（h-1）を得た。ガスクロマトグラム分析した結果、抽出液（h-1）中に変性剤（b-1）は含まれなかった。

乾燥物1（f-1）1 gを内側からポリテトラフロロエチレンシート、アルミシート、鉄板の順に重ねたものの間にはさみ、280°Cに温度設定したプレス成形機を用い、10 MPaで圧縮成形しフィルム（i-1）を得た。同様の操作で、ポリフェニレンエーテル（a-1）から、フィルム（a-1）を得た。得られたフィルム（i-1）について、日本分光社製FT/IR-420型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、赤外分光測定を行ったところ、（i-1）に対する測定では、1790 cm<sup>-1</sup>に、ポリフェニレンエーテルに付加したマレイン酸由来のピークが観測され、変性剤（b-1）の付加量は0.31重量部であることが確認された。

この乾燥物1（f-1）を官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）として、実施例に供した。また、この平均粒子径は、110 μmであった。

（製造例2）官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-2）の製造例  
仕込み時に、0.3重量部の2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルバーオキシ）ヘキサンを加えたこと以外は製造例1と同様の操作を実施し、官能化

されたポリフェニレンエーテル（PPE-2）を得た。変性剤（b-1）の付加量は0.40重量部であることが確認された。また、この平均粒子径は、140 $\mu\text{m}$ であった。

（製造例3）官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-3）の製造例

オートクレーブ槽に変性剤（b-1）0.5kgを仕込み、三井鉱山（株）社製ヘンシェルミキサーFM10C/I型と配管で接続した。ヘンシェルミキサーにはポリフェニレンエーテル（a-1）の粉末2kgを仕込み、窒素気流で槽内を置換しつつ、600rpmで攪拌した。その後、ミキサーのジャケットに200°Cのオイルを送り、ポリフェニレンエーテル（a-1）粉末が190°Cになるまで加熱した。一方、オートクレーブ槽はオイルバスに入れ、槽内の変性剤（b-1）の温度が190°Cとなるように調整した。ポリフェニレンエーテル（a-1）粉末と変性剤（b-1）の温度が190°Cで安定した時点で、オートクレーブ槽からヘンシェルミキサーの方向へ窒素1L/分を流し、ヘンシェルミキサーには変性剤（b-1）と窒素の混合ガスが送られた。この時、ヘンシェルミキサーの窒素の出口バルブを解放し、変性剤（b-1）と窒素の混合ガスが連続的に流通できるようにした。そのまま攪拌とガスの流通を20分間継続した。20分後、装置ジャケットから200°Cオイルを抜き取り、代わりに室温のオイルを送ってミキサー槽内のポリフェニレンエーテル粉末を室温にまで冷却した。そして得られたポリフェニレンエーテル粉末に対し、実施例1と同様に、熱アセトンにて抽出操作を行い、未反応の変性剤（b-1）を除去し、官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-3）を得た。変性剤（b-1）付加量は0.56重量部であった。また、この平均粒子径は、120 $\mu\text{m}$ であった。

（参考例1）ポリフェニレンエーテル（PPE-4）の参考例

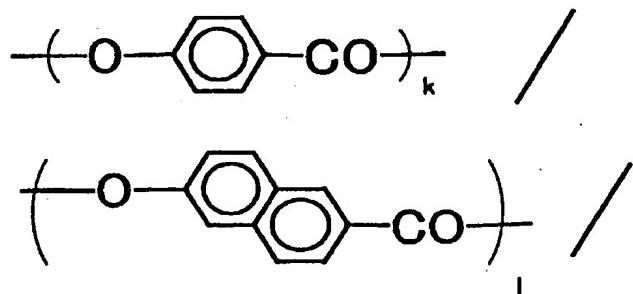
製造例1で用いた原料であるポリフェニレンエーテル（a-1）粉末をそのままポリフェニレンエーテル（PPE-4）とした。また、この平均粒子径は、90 $\mu\text{m}$ であった。

## (参考例 2) 溶融変性ポリフェニレンエーテル (P P E - 5) の参考例

ポリフェニレンエーテル (a-1) 100重量部に対して、1重量部の変性剤 (b-1) を、300°Cに設定したペントポート付き二軸押出機 (ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER社製) で、溶融混練することによって反応を行い、得られたペレットを粉碎し、アセトンにて洗浄操作を実施することによって溶融変性ポリフェニレンエーテル (P P E - 5) を得た。変性剤 (b-1) の付加量は 0.41 重量部であることが確認された。また、この平均粒子径は、900 μm であった。

## (製造例 4) 液晶ポリエステル (L C P - 1) の製造例

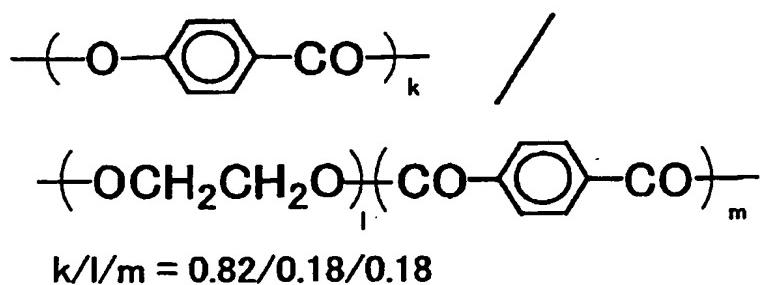
窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフト酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (L C P - 1) を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。



$$k/l = 0.73/0.27$$

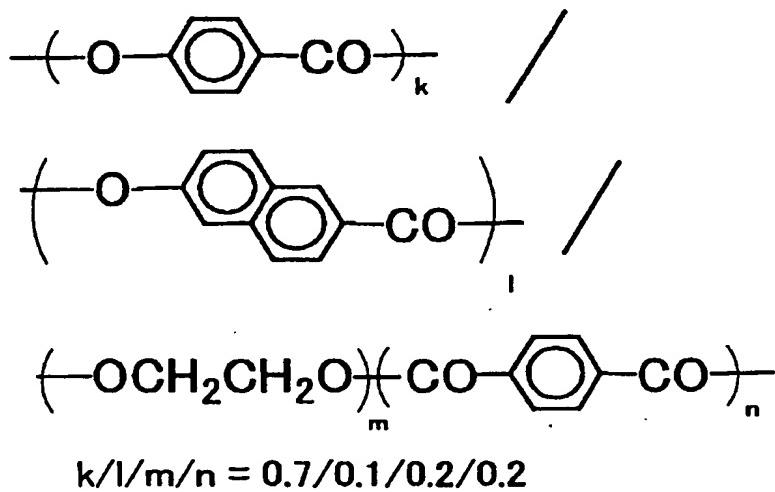
## (製造例 5) 液晶ポリエステル (L C P - 2) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (L C P - 2) を得た。なお組成の成分比はモル比を表す。



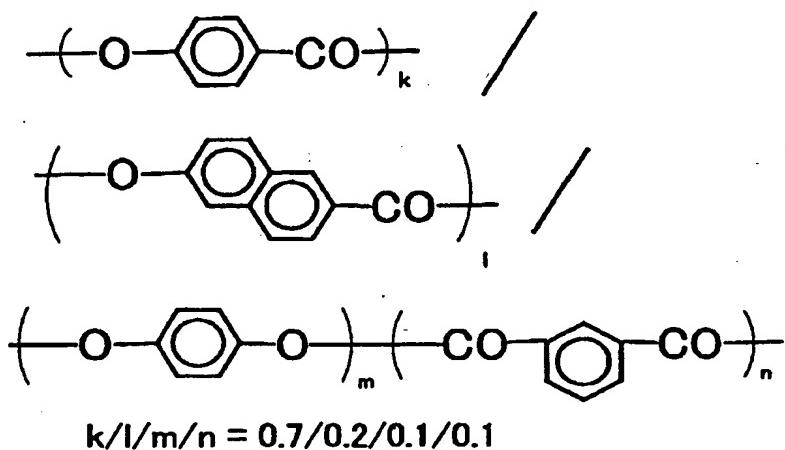
## (製造例 6) 液晶ポリエステル (LCP-3) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフト酸、ポリエチレンテレフタート、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することで以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-3) を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。



## (製造例 7) 液晶ポリエステル (LCP-4) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフト酸、ハイドロキノン、イソフタル酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することで以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-4) を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。



### (参考例3) 添加剤マスター バッチペレット(MB)の参考例

トリス(2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト(マーク2112、旭電化(株)製)を23重量部、酸化亜鉛(特級グレード、和光純薬(株)製)を23重量部、硫化亜鉛(特級グレード、和光純薬(株)製)を23重量部、ポリスチレン(H9405、A&M(株)製)を31重量部をドライブレンドした後、230°Cに設定したペントポート付き二軸押出機(ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER社製)で、溶融混練することによって安定剤マスター バッチペレットを得た。これを安定剤(以下「MB」と略す。)として実施例に供した。

各樹脂組成物の物性を、以下の方法に従って評価した。

#### (1) 成形

得られたペレットを、シリンダー温度330/330/320/310°C、射出速度85%、金型温度90°Cに設定した射出成形機[IS-80EPN:東芝機械(株)社製]を用いて成形を行った。ただし、実施例10および11、比較例4については、得られたペレットを、シリンダー温度275/275/265/255°C、射出速度60%、金型温度70°Cに設定して成形を行った。

#### (2) 色調

長さ 90 mm、幅 50 mm、厚さ 2.5 mm の平板状成形片を成形し、装置はカラーメーター (ZE 2000、日本電色工業(株)製) を用い、23°Cにおける成形品の L、a、b を測定した。そして以下の式に従って白色度: W (Lab) を算出した。白色度が高いほど、色調に優れることを意味する。

$$W (Lab) = 100 - ((100 - L)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$$

#### (3) 黒色異物の少なさ

成形時、5分間滞留させ、上記(1)の条件にて、90 × 50 × 2.5 mm の平板を成形し、得られた成形板を粉碎し、全量をクロロホルム 100 ml に溶解させた後、この溶液を直径 10 cm のろ紙でろ過した。ろ過終了後、ろ紙上の黒色異物の数を肉眼で数えた。白色の固形物はクロロホルムに不溶の液晶ポリエステルや無機充填剤であり、これはカウントからはずした。

#### (4) 流動性

得られたペレットを、上記(1)の成形条件にて、厚さ 3.2 mm の ASTM ダンベル試験片を成形するに際し、1 mm ショートするときのゲージ圧力を測定した。後述の表中、この圧力を SSP (MPa) (「Short Shot Pressure」を略した。) と表す。

#### (5) 耐熱性 (DTUL)

得られたペレットを、上記(1)の成形条件にて、厚さ 3.2 mm の ASTM タンザク試験片を成形した。得られた成形片を用いて、1.82 MPa 荷重下での加熱変形温度を測定した。

#### (6) 難燃性

厚み 1.6 mm × 長さ 127 mm × 幅 12.7 mm の ASTM タンザク試験片を成形し、Underwriters Laboratories の UL-94 垂直燃焼試験に基づき、燃焼試験を実施した。すなわち、5 本の試験片について燃焼試験を実施し、10 秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を  $t_1$  (秒) とし、再び 10 秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を  $t_2$  (秒) とし、各 5 本について、 $t_1$  と  $t_2$  の平均燃焼時間を求めた。また、UL-94 の規格にしたがって、V-0、V-1、V-2 の判定を実施した。

### (7) 曲げ特性

オートグラフ（AG-5000、島津製作所（株）社製）、厚み3.2mmのASTMタンザク試験片を用い、スパン間50mm、試験速度3mm/minで曲げ試験を実施し、曲げ弾性率（FM）及び曲げ強度（FS）を測定した。

### (8) 引張特性

オートグラフ（AG-5000、島津製作所（株）社製）、厚み3.2mmのASTMダンベル試験片を用い、チャック間距離115mm、試験速度20mm/minで引っ張り試験を実施し、引張弾性率（TM）及び引張強度（TS）を測定した。

### (9) 耐衝撃性

#### (9-1) ダート衝撃および延性破壊

上記（2）と同様の試験片を用い、ダートインパクトテスター（東洋精機（株）社製）を用い、落下荷重6.5kg、落下高さ100cmにて測定を行い、破壊の際の亀裂エネルギーと伝搬エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をダート衝撃（J/m）とした。大きい方が、耐衝撃性に優れることを意味する。また、破壊試験後の平板試験片を厚み方向から見たときに、おもりの落下した部分が伸びたように変形しているものを延性破壊、完全にくりぬかれ、変形がなく、フラットなものを脆性破壊と定義する。以下の判断基準に基づいて延性破壊性の判定を行った。試験回数n=5とした。

○：n=5いずれも延性破壊したもの。

△：n=5のうち、1～4回延性破壊し、残りが脆性破壊であったもの。

×：n=5いずれも脆性破壊したもの。

### [実施例 1～5、8]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1、PPE-2、PPE-3）と液晶ポリエステル（LCP-1、LCP-2、LCP-3、LCP-4）を表1に示す割合（重量部）で、250～300°Cに設定したベントポート付き二軸押出機（ZSK-25；WERNER & PFLIEDERER社製）を用いて溶

融混練しへレットとして得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [実施例 6、9、11]

官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂として、官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1、PPE-3）と液晶ポリエステル（LCP-2、LCP-3、LCP-4）を用いることと、ガラス繊維（マイクログラスRES03-TP30、日本硝子繊維社製、以下「GF」と略すことがある。）をサイドフィードしながら添加し、表1に示す割合（重量部）にしたこと以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た後、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [実施例 7]

官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂として、官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）とハイインパクトポリスチレン（HIPS、A&M社製、以下「HIPS」と略すことがある。）を用い、各成分を表1に示す割合に配合すること以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た後、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [比較例 1]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [比較例 2]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、溶融変性されたポリフェニレンエーテル（PPE-5）を用いたこと以外は、実施例1と同

様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [比較例3]

液晶ポリエステルを用いなかつこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [実施例10、11]

表1に示す割合（重量部）にしたこととベントポート付き二軸押出機の設定温度を170～275°Cに設定したこと以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### [比較例4]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例10と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	実施例10	実施例11	比較例4	
(A) PPE	PPE-1	95	93	90	85	90	85	90	85	90	100	100	100	100	100	40	
	PPE-2			95	97											40	
	PPE-3								95	80						40	
	PPE-4									95							
	PPE-5										95						
(B) LCP	HIPS				5												
	LCP-1	5	4	10	4			2.5		5	5	5	5	60	60	60	
	LCP-2			3				2.5	10								
	LCP-3				3	5	5		10								
	LCP-4				1	10									60		
(D) GF				2			10								20		
	色調	白色度W(Lab)	59.3	62.8	64.9	58.8	53.3	69.4	62.2	63.3	71.1	50.4	48.6	6.9	79.2	78.4	65.2
	黒色異物の少なさ		15	8	6	12	19	9	16	14	11	61	88	103	2	5	31
	流動性 SSP(MPa)	5.2	5.1	4.3	5.2	5.3	3.2	3.5	4.9	3.6	5.7	5.5	8.3	2.2	3.1	2.8	
	耐熱性 DTUL(°C)	185	183	181	184	185	179	185	186	182	182	185	174	187	175		
性質	難燃性 平均燃焼時間(秒) (UL)	7.4	12	8.0	8.0	9.3	4.9	8.8	7.8	6.2	8.5	13	11	4.2	3.5	4.1	
	曲げ特性 FM(GPa)	2.77	2.89	3.04	2.80	2.73	3.21	2.69	2.98	3.52	2.80	2.79	2.52	6.37	8.78	6.47	
	FS(MPa)	114	126	120	121	112	128	110	117	127	121	123	111	143	181	147	
	引張特性 TM(GPa)	1.76	1.83	2.02	1.73	1.74	2.21	1.71	1.79	2.22	1.73	1.76	1.84	2.85	3.32	2.80	
	TS(MPa)	78	77	66	74	78	81	68	79	84	74	73	113	129	114		

表1が示すように、本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルからなる樹脂組成物は、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と黒色異物の少なさに極めて優れることがわかる。色調に優れることは、成形製品の意匠の幅が広がる利点がある。さらに黒色異物は、樹脂組成物の一部が押出時、成形時高温下に滞留した際、炭化が進行したために発生したものと考えられ、絶縁性や物性低下に影響を与えるものであり、この含有量は少なければ少ないほどよい。また電子回路部品においては、黒色異物は絶縁性だけでなく、誘電損失特性にも大きな悪影響を与えることがある。すなわち電気信号の伝達の妨げになり、製品における致命的な欠陥につながる。以上のことから、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物にとって、黒色異物を減らすことができる意義は極めて大きい。また本発明の樹脂組成物は成形滞留しても黒色異物が極めて少ないとから、成形加工時の熱安定性にも非常に優れることを意味し、産業界にとって、この発明は工業的利用価値が極めて高い。

### [実施例 12～17]

(C) 多価金属元素を含有する化合物として、ZnO（特級グレード、和光純薬（株）製）、ZnS（特級グレード、和光純薬（株）製）、参考例3で得られた添加剤マスター・バッチペレット(MB)、ステアリン酸亜鉛（特級グレード、和光純薬（株）製、表中「St<sub>t</sub>Zn」と記した。）、SnO（特級グレード、和光純薬（株）製）、MgO（特級グレード、和光純薬（株）製）のいずれかから選択された化合物を表2に示す割合で添加したこと以外は、実施例1～6と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表2に示した。

### [実施例 18]

ZnO（特級グレード、和光純薬（株）製）を0.15phr添加したこと以外は、実施例8と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示

した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表2に示した。

[比較例5]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例12と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表2に示した。

[比較例6]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、溶融変性されたポリフェニレンエーテル（PPE-5）を用いたこと以外は、実施例12と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表2に示した。

表 2

	(A)	PPE-1	実施例12 95	実施例13 93	実施例14 90	実施例15 95	実施例16 97	実施例17 85	実施例18 95	実施例19 95	比較例5 95	比較例6 95
	(B)	LCP-1	5	4	10	4			2.5	5	5	
		LCP-2		3					2.5			
		LCP-3					3	5				
		LCP-4				1		10				
(C) 植原(添加量phr)			ZnO (0.15)	MB (1.0)	S22n (0.15)	SnO (0.15)	MgO (0.30)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)
			-	ZnS (0.15)	-	-	-	-	-	-	-	-
(D) GF							2					
耐衝撃性 ダート(J/m)			54.4	52.4	54.3	56.1	39.1	41.0	50.4	8.6	8.4	
延性強度			○	○	○	○	△	△	○	×	×	
色調 白色度W(Lab)			81.1	84.2	85.3	80.8	55.1	70.4	62.2	51.2	50.3	
黒色異物の少なさ			10	14	5	10	19	7	8	85	132	
流動性 SSP(MPa)			5.5	5.3	4.4	5.7	5.6	3.5	5.4	7.2	8.9	
耐熱性 DTUL(℃)			184	183	182	184	185	185	182	182	182	
難燃性 平均燃焼時間(秒)			7.8	8.2	8.8	11.1	8.2	7.9	8.5	11.3	17	
(UL)			V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	
曲げ特性 FM(GPa)			2.78	2.92	3.11	2.71	2.72	3.22	2.91	2.79	2.76	
FS(MPa)			111	127	122	118	114	129	115	118	117	
引張特性 TM(GPa)			1.79	1.81	2.04	1.70	1.73	2.23	1.78	1.71	1.73	
TS(MPa)			76	78	85	72	78	84	80	71	72	

表 2 が示すように、本発明の樹脂組成物において多価金属元素を含有する化合物を微量添加することにより、すなわち固相状態で官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂と液晶ポリエステルと多価金属元素を含有する化合物を特定量配合することにより、色調、黒色異物の少なさ、流動性、耐熱性、難燃性、機械特性に加え、ダート衝撃特性が極めて高いレベルで達成できることがわかる。

<産業上の利用可能性>

本発明により、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物を提供することが可能となった。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) (a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤 0.01 ~ 10.0 重量部との混合物を、室温以上かつ (a) の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂 99 ~ 1 重量% と、(B) 液晶ポリエステル 1 ~ 99 重量% を溶融混練して得られる樹脂組成物。
2. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂が、平均粒子径 1.0 ~ 500  $\mu\text{m}$  の粉体である請求の範囲第 1 項記載の樹脂組成物。
3. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、室温以上かつ (a) のガラス転移温度以下の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物。
4. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、120 °C 以上 220 °C 以下の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物。
5. (b) 変性剤が、(i) 炭素-炭素二重結合と (ii) 少なくとも 1 個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基のうち少なくとも 1 種とを分子構造内に持つ化合物である請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物。
6. (b) 変性剤が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレートのいずれかである請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物。

7. (b) 変性剤が、無水マレイン酸である請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

8. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(C) 多価金属元素を含有する化合物が 0.001 ~ 5 重量部添加された請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

9. (C) 多価金属元素を含有する化合物が、ZnO、ZnS、SnO、SnS、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛およびMgO から選ばれる 1 種以上である請求の範囲第8項に記載の樹脂組成物。

10. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

11. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された請求の範囲第8項に記載の樹脂組成物。

12. 請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載の樹脂組成物から成形することにより得られる耐熱部品。

13. 耐熱部品が自動車用耐熱部品または事務機器用耐熱部品である請求の範囲第12項に記載の耐熱部品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/03458

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/12, C08L67/00, C08G65/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/00-71/14, C08L67/00, C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 2000-191769, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims (Family: none)	1-13
X	US, 5278254, A (Sumitomo Chemical Company), 11 January, 1994 (11.01.94), Claims; column 13, lines 53 to 65; example 5 & EP, 542232, A & CA, 2082606, A & JP, 5-239323, A	1-8, 10-13
A	JP, 10-114857, A (General Electric Company), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims & EP, 823457, A & KR, 98018531, A & SG, 69205, A	1-13
A	JP, 9-137056, A (General Electric Company), 27 May, 1997 (27.05.97), Claims & EP, 747438, A & US, 5698632, A & CN, 1140184, A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 26 June, 2001 (26.06.01)	Date of mailing of the international search report 10 July, 2001 (10.07.01)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03458

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
A	JP, 7-508550, A (Akzo Novel N.V.), 21 September, 1995 (21.09.95), Claims & WO, 94/01485, A & EP, 648240, A & US, 5523360, A	1-13
A	JP, 6-322258, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 5-86228, A (Mazda Motor Corporation), 06 April, 1993 (06.04.93), Claims & EP, 535650, A	1-13

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C08L71/12, C08L67/00, C08G65/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C08L71/00-71/14, C08L67/00, C08G65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 2000-191769, A (旭化成工業株式会社) 11. 7月, 2000 (11.07.00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
X	US, 5278254, A (Sumitomo Chemical Company) 11. 1月, 1994 (11.01.94) 特許請求の範囲、第13欄第53-65行及びExample 5 & EP, 542232, A&CA, 2082606, A&JP, 5-239 323, A	1-8, 10-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.06.01	国際調査報告の発送日 10.07.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 10-114857, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 6. 5月. 1998 (06. 05. 98) 特許請求の範囲&EP, 823457, A&KR, 98018531, A&SG, 69205, A	1-13
A	JP, 9-137056, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 27. 5月. 1997 (27. 05. 97) 特許請求の範囲&EP, 747438, A&US, 5698632, A&CN, 1140184, A	1-13
A	JP, 7-508550, A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 21. 9月. 1995 (21. 09. 95) 特許請求の範囲&WO, 94/01485, A&EP, 648240, A&US, 5523360, A	1-13
A	JP, 6-322258, A (住友化学工業株式会社) 22. 11月. 1994 (22. 11. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-86228, A (マツダ株式会社) 6. 4月. 1993 (06. 04. 93) 特許請求の範囲&EP, 535650, A	1-13



P.B.5818 - Patentlaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
✉ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Eingangs-  
stelle

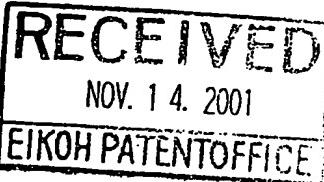
European  
Patent Office

Receiving  
Section

Office européen  
des brevets

Section de  
Dépôt

OGURI, Shohei  
Eikoh Patent Office  
ARK Mori Building, 28th Floor  
12-32, Akasaka 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 107-6028  
JAPON



Datum/Date

08/11/01

Zeichen/Ref./Réf.	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°./Patent Nr./Patent No./Brevet n°. <b>01922004.5- -PCT/JP0103458</b>
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire <b>ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA</b>	

#### ENTRY INTO THE EUROPEAN PHASE BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

**NOTE:** These notes describes the procedural steps required for entry into the European phase before the European Patent Office (EPO). You are advised to read them carefully; failure to take the necessary action in time can lead to your application being deemed withdrawn.

1. European patent application no. 01922004.5 has been allotted to the above-mentioned international patent application.
2. Applicants WITHOUT a residence or their principal place of business within the territory of an EPC Contracting State may themselves initiate European processing of their international application, provided they do so before expiry of the 21st or 31st month from the priority date (see also point 7 below).

During the European phase before the EPO as designated or elected Office, however, such applicants must be represented by a professional representative (Articles 133(2) and 134(7) EPC).

Procedural acts performed after expiry of the 21st or 31st month by a professional representative who acted during the international phase but is not authorised to act before the EPO have no legal effect and therefore lead to loss of rights.

Please note that a professional representative authorised to act before the EPO and who acted for the applicant during the international phase does not automatically become the representative for the European phase. Applicants therefore strongly advised to appoint in good time any representative they wish to initiate the European phase for them; otherwise, the EPO has to send all communications direct to the applicant.



3. Applicants WITH a residence or their principal place of business within the territory of an EPC Contracting State are not obliged to appoint a professional representative authorised to act before the EPO for the European phase before the EPO as a designated or elected Office.  
However, in view of the complexity of the procedure it is recommended that they do so.
4. Applicants and professional representatives are strongly advised to initiate the European phase using EPO Form 1200 (available free of charge from the EPO). This however is not compulsory.
5. TO ENTER THE EUROPEAN PHASE BEFORE THE EPO, the following acts must be performed. (NB: Failure validly to do so will entail loss of rights or other adverse legal consequences).
  - 5.1 If the EPO acting as DESIGNATED OFFICE under Article 22(1) PCT, applicants must, within 21 months from the date of filing or (where applicable) the earliest priority date:
    - a) Supply a translation of the international application into an EPO official language, if the International Bureau did not publish the application in such a language (Article 22(1) PCT and Rule 107(1)a) EPC).  
If the translation is not filed in due time, the international application is deemed to be withdrawn before the EPO (Article 24(1)(iii) PCT).
    - b) Pay the national basic fee and, where a supplementary European search report has to be drawn up, the search fee (Rule 107(1)c) and e) EPC).
    - c) Within six months from publication of the international search report, pay a designation fee for each designated Contracting State (Rule 107(1)d) EPC), and file a written request for examination and pay the examination fee (Rule 107(1)f) EPC).

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°//Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

01922004.5

Blatt/Page/Feuille

2



5.2 If the EPO is acting as ELECTED OFFICE under Article 39(1)a) PCT, applicants must, within 31 months from the date of filing or (where applicable) the earliest priority date:

- a) File a translation as per 5.1 a) above.
- b) Pay the fees as per 5.1 b) above.
- c) If the time limit under Article 79(2) EPC expires before the 31-month time limit, pay the designation fee for each designated Contracting State (Rule 107(1)d) EPC).
- d) If the time limit under Article 94(2) EPC expires before the 31-month time limit, file the written request for examination AND pay the examination fee (Rule 107(1)f) EPC).
- e) Pay the renewal fee for the third year, if it falls due before the expiry of the 21-month time limit (Rule 107(1)g) EPC)

5.3 If the application documents on which the European grant procedure is to be based comprise more than ten claims, a claims fee is payable within the time limit under Rule 107(1) EPC for the eleventh and each subsequent claim (Rule 110(1) EPC). The fee can however still be paid within a period of grace of one month from notification of an EPO communication (Rule 110(2) EPC).

6. If the necessary fees are not paid in time, they may still be validly paid within a period of grace of one month from notification of an EPO communication, subject to payment at the same time of a surcharge for each late-paid fee (Rule 85a(1), 85b EPC). For the renewal fee, the period of grace is six months from the fee's due date (Article 86(2) EPC).
7. If the applicant had a representative during the application's international phase, the present notes will be sent to the representative, asking him to inform the applicant accordingly.

All subsequent communications will be sent to the applicant, or - if the EPO is informed of his appointment in time - to the applicant's European representative.



8. For more details about time limits and procedural acts before the EPO as designated and elected Office, see the EPO brochure

How to get a European patent  
Guide for applicants - Part 2  
PCT procedure before the EPO - "EURO-PCT"

This brochure, the list of professional representatives before the EPO, Form 1200 and the latest fees are all on the internet under

<http://www.european-patent-office.org>.

**RECEIVING SECTION**



Anmeldung Nr./Application No./Demande n°./Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

01922004.5

Blatt/Page/Feuille

4

*English Translation of WO 01/81471*

## **DESCRIPTION**

### **RESIN COMPOSITION**

### **TECHNICAL FIELD**

The present invention relates to novel resin compositions which can be utilized for molded products obtained by injection molding or extrusion molding, that are excellent in the balance among heat resistance, flame retardancy, moldability and mechanical properties, and particularly, are excellent in color tone and less generation of foreign matter.

### **BACKGROUND ART**

In general, polyphenylene ethers are resins having excellent properties, for example, in heat resistance, hot water resistance, size stability and mechanical and electrical properties, but are accompanied with drawbacks such as poor moldability owing to their high melt viscosity, bad chemical resistance and low impact resistance. With a view to improving such defects of polyphenylene ethers, alloying them with another resin or modification of them have conventionally

been conducted.

For example, JP-B-52-19864 (The term "JP-B" as used herein means an "examined Japanese patent publication") and JP-B-52-30991 propose, as a technique related to modification of polyphenylene ethers, processes for obtaining a functionalized polyphenylene ether by, in the presence of a radical generator, mixing a polyphenylene ether in the solution form with styrene and maleic anhydride or another copolymerizable compound for modification and effecting polymerization for long hours. These processes require a dissolving step, polymerizing step and moreover, solvent removal step, leading to an increase in the cost of equipment and energy.

JP-B-3-52486, U.S. Patent No. 4654405, JP-A-62-132924 (The term "JP-A" as used herein means an "unexamined published Japanese patent application"), U.S. Patent No. 4888397, JP-W-63-500803 (The term "JP-W" as used herein means a "published Japanese national stage of international application") and JP-A-63-54425 propose processes for obtaining a functionalized polyphenylene ether by mixing, in the presence or absence of a radical generator, a polyphenylene

ether with maleic anhydride or another reactive compound for modification and modifying it in a molten state by melt-kneading, etc. In these processes, however, the temperature at which a polyphenylene ether can be melt-kneaded is remarkably high and the melt viscosity of the polyphenylene ether is considerably high. The necessity of a markedly high temperature for reaction causes various problems.

A functionalized polyphenylene ether obtained by the conventional melt-kneading method inevitably goes through processing at a high temperature close to its decomposition temperature so that a color change due to thermal deterioration occurs and this functionalized polyphenylene ether resin involves a problem in color tone. In addition, black foreign matter remains in the molded product as a carbide derived from the polyphenylene ether, causing a lowering in insulation properties or appearance. Accordingly, the functionalized polyphenylene ethers obtained by conventional techniques cannot meet the request of the industrial world sufficiently because of problems in equipment or energy, or insufficient balance among color tone,

appearance, heat resistance and mechanical properties.

As a technique related to alloying of a polyphenylene ether with another resin, for example, U.S. Patent No. 4386174 and JP-A-56-115357 propose a process of mixing polymers, for example, a polyphenylene ether and a liquid-crystal polyester, thereby improving melt processability of the polyphenylene ether. The improvement is however not sufficient. JP-A-2-97555 proposes a process of mixing a polyarylene oxide to a liquid-crystal polyester in order to improve solder heat resistance, while U.S. Patent No. 5498689 and JP-A-6-122762 propose a process of mixing an amine-modified polyphenylene ether with a liquid-crystal polyester. Neither process is sufficient for reconciling color tone, less generation of foreign matter, heat resistance and moldability.

An object of the invention is therefore to provide a resin composition which can simultaneously attain color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties at a sufficient level and particularly, is excellent in color tone and less generation of

foreign matter.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

To achieve the above-described object, the present inventors carried out an extensive investigation. As a result, it was found that a resin composition capable of simultaneously attaining color tone, less generation of foreign matter, moldability, heat resistance and flame retardancy at a sufficient level, particularly being excellent in color tone and less generation of foreign matter can be obtained by mixing a functionalized polyphenylene ether resin obtained by a specific modifying method and a liquid-crystal polyester, leading to the completion of the invention.

The present invention therefore provides:

1. A resin composition obtained by melt-kneading:

(A) 99 to 1 wt.% of a functionalized polyphenylene ether resin obtained by reacting a mixture of:

(a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether, and

(b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a

modifier selected from non-aromatic conjugated diene compounds, dienophile compounds having one dienophile group and precursors for these diene or dienophile compounds at a reaction temperature of from room temperature to the melting point of (a); and

(B) 1 to 99 wt.% of a liquid-crystal polyester.

2. The resin composition according to item 1 above, wherein the functionalized polyphenylene ether resin (A) has an average particle size of 10 to 500  $\mu\text{m}$ .

3. The resin composition according to item 1 above, wherein the reaction temperature for obtaining the functionalized polyphenylene ether resin (A) is within a range of from room temperature to the glass transition point of (a).

4. The resin composition according to item 1 above, wherein the reaction temperature for obtaining the functionalized polyphenylene ether resin (A) is within a range of from 120°C to 220°C.

5. The resin composition according to item 1 above, wherein the modifier (b) is a compound having, in its molecular structure, at least one

of (i) a carbon-carbon double bond and (ii) at least one of carboxyl group, oxidized acyl group, imino group, imide group, hydroxyl group and epoxy group.

6. The resin composition according to item 1 above, wherein the modifier (b) is any one of maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, phenyl maleimide, itaconic acid and glycidyl methacrylate.

7. The resin composition according to item 1 above, wherein the modifier (b) is maleic anhydride.

8. The resin composition according to item 1 above, which further comprises (C) 0.001 to 5 parts by weight of a compound containing a polyvalent metal element based on 100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

9. The resin composition according to item 8 above, wherein the compound (C) containing a polyvalent metal element is at least one compound selected from ZnO, ZnS, SnO, SnS, zinc stearate, zinc acetate and MgO.

10. The resin composition according to item 1 above, which further comprises (D) 0.1 to 200 parts by weight of an inorganic filler based on

100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

11. The resin composition according to item 8 above, which further comprises (D) 0.1 to 200 parts by weight of an inorganic filler based on 100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

12. A heat resistant part obtained by molding a resin composition according to any one of items 1 to 11 above.

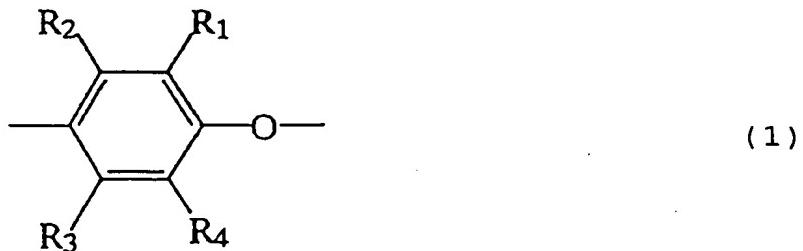
13. A heat resistant part according to item 12 above, wherein the heat resistant part is for automobiles or office machines.

#### BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The present invention is described more specifically below.

The functionalized polyphenylene ether resin (A) to be used in the invention is obtained by reacting a mixture of (a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether and (b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected from non-aromatic conjugated diene compounds, dienophile compounds having one dienophile group and precursors for these diene or dienophile compounds at a reaction temperature of from room temperature to the melting point of (a).

The polyphenylene ether (a) is a homopolymer and/or copolymer comprising a recurring unit represented by the following formula (1):



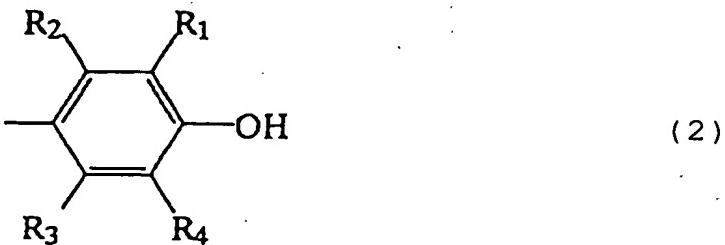
(wherein R<sub>1</sub> and R<sub>4</sub> each independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, a primary or secondary lower alkyl group, a phenyl group, an aminoalkyl group or a hydrocarbon oxy group; and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> each independently represents a hydrogen atom, a primary or secondary lower alkyl group or a phenyl group) and having a reduced viscosity (as measured under the conditions: 0.5 g/dl, chloroform solution, and 30°C) of 0.15 to 1.0 dl/g. The reduced viscosity preferably is within a range of 0.20 to 0.70 dl/g, with a range of 0.40 to 0.60 being most preferred.

Specific examples of the polyphenylene ether include poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylene ether) and poly(2,6-dichloro-1,4-phenylene ether).

Polyphenylene ether copolymers such as copolymers of 2,6-dimethylphenol and another phenol (such as 2,3,6-trimethylphenyl or 2-methyl-6-butylphenol) are also usable. Among them, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and a copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethylphenol are preferred, of which the poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) is more preferred.

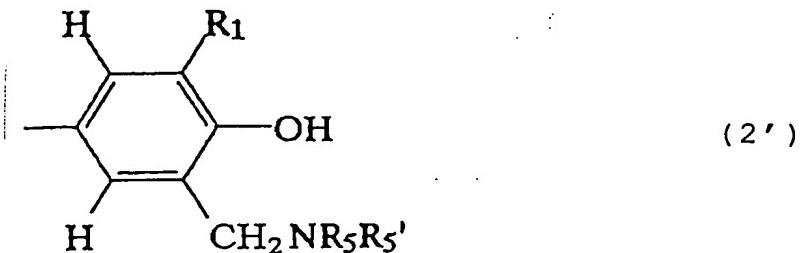
Examples of a manufacturing process of the polyphenylene ether (a) to be used in the invention include the process described in U.S. Patent No. 3306874 wherein 2,6-xylenol is subjected to oxidation polymerization in the presence of a complex of a cuprous salt and amine as a catalyst. The processes described in U.S. Patents Nos. 3306875, 3257357 and 3257358, JP-B-52-17880, JP-A-50-51197 and JP-A-63-152628 are also preferred as a manufacturing process of the polyphenylene ether (a).

The polyphenylene ether (a) of the invention preferably has an end structure of the following formula (2):



(wherein,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  have the same meanings as  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  in the above-described formula (1), respectively).

More preferably, the polyphenylene ether (a) of the invention has an end structure of the following formula (2'):



(wherein,  $R_5$  and  $R_5'$  each represents a hydrogen atom or an alkyl group).

In the invention, a crystalline polyphenylene ether having a melting point is used as a raw material polyphenylene ether.

Examples of literatures indicating the relation between a crystalline polyphenylene ether and its melting point include "Journal of Polymer Science, Part A-2(6), 1141-1148(1968)", "European

Polymer Journal, (9), 293-300(1973)" and "Polymer, (19), 81-84(1978)".

In the invention, the melting point of polyphenylene ether (a) is defined as a peak top temperature of the peak observed on a temperature-heat flow graph obtained by measurement by differential thermal scanning calorimeter (DSC) at a heating rate of 20 °C/min. If there exist plural peak top temperatures, the melting point is defined as the maximum one.

Preferably, the polyphenylene ether (a) of the invention is in the powdery form obtained by precipitation of its solution and has a melting point of 240°C to 260°C. This powder preferably has a fused heat ( $\Delta H$ ), determined from a peak in DSC measurement, of 2J/g or greater.

The modifier (b) to be used in the invention is selected from non-aromatic conjugated diene compounds, dienophile compounds having one dienophile group or precursors of these diene or dienophile compounds. Among them, the modifier (b) is preferably a compound having, in its molecular structure, at least one of (i) a carbon-carbon double bond and (ii) at least one of carboxyl group, oxidized acyl group, imino group,

imide group, hydroxyl group and epoxy group.

Preferred examples of the modifier include maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, phenyl maleimide, itaconic acid, glycidyl methacrylate, styrene, acrylic acid, methyl acrylate, methyl methacrylate, stearyl acrylate, allyl alcohol and acrylamide. Among them, the modifier is preferably any one of maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, phenyl maleimide, itaconic acid and glycidyl methacrylate, with maleic anhydride being most preferred.

In the invention, the modifier (b) is added in an amount of 0.01 to 10.0 parts by weight, preferably 0.1 to 5.0 parts by weight, more preferably 0.5 to 3.0 parts by weight based on 100 parts by weight of the polyphenylene ether (a). When the amount of the modifier (b) is less than 0.01 part by weight, an amount of a functional group is insufficient. When the amount exceeds 10.0 parts by weight, on the other hand, a large amount of an unreacted modifier (b) remains in the functionalized polyphenylene ether resin, becoming a cause of silver streaks upon molding.

In the invention, the temperature for reacting the polyphenylene ether (a) with the modifier (b)

is from room temperature to the melting point of (a). When the reaction temperature is less than room temperature, the polyphenylene ether (a) does not react sufficiently with the modifier (b). Here, room temperature means 27°C. At a reaction temperature exceeding the melting point of the polyphenylene ether (a), (a) is molten and a viscosity increase occurs, which disturbs mixing with the modifier (b) and, in turn, smooth progress of the reaction. At this time, when the reaction is forcibly caused to progress by vigorous kneading of (a) and (b), the color tone of the polyphenylene ether (a) is deteriorated by heat generated upon kneading.

Moreover, the reaction temperature is preferably from room temperature to the glass transition temperature of the polyphenylene ether (a). A particularly preferred range is 100 to 230°C, with a range of 120 to 220°C being most preferred.

In the invention, the reaction pressure preferably ranges from 0 to 2 MPa, with a range of 0 to 1 MPa being considerably preferred.

In the invention, the functionalized polyphenylene ether resin (A) is preferably in a

solid form and more preferably is a powder having an average particle size of 10 to 500  $\mu\text{m}$ . Here, the term "average particle size" means the size of the most fine sieve among the sieves on which 50% of the whole powder weight remains and it is measured by classifying the powder into each particle size through shaking sieves, and weighing the powder left on each of these sieves. The functionalized polyphenylene ether resin (A) has more preferably an average particle size of 20 to 400  $\mu\text{m}$ , with 50 to 300  $\mu\text{m}$  being still more preferred. The powder having an average particle size less than 10  $\mu\text{m}$  is difficult to handle because of the problems such as flying. The powder having an average particle size greater than 500  $\mu\text{m}$  is, on the other hand, not preferred, because the color tone of a molded product, less generation of black foreign matter, heat resistance and flame retardancy cannot be attained simultaneously at a sufficient level compared with those attained by the resin composition of the invention.

Although no particular limitation is imposed on the reaction method of the polyphenylene ether (a) and the modifier (b) in the invention,

preparation using a paddle drier as a reactor is preferred. Efficient preparation can be accomplished using a paddle drier having a jacket set at a desired temperature.

For preparation, use of a Henschel mixer as a reactor is more preferred. Use of a Henschel mixer permits efficient preparation of the functionalized polyphenylene ether resin of the invention, because the polyphenylene ether (a) can be mixed efficiently with the modifier (b) and at the same time, heating is effected by shear heat so that temperature can be controlled. The modifier (b) may be circulated and reacted in the gaseous form.

The functionalized polyphenylene ether resin (A) of the invention can be prepared by adding thereto a reaction assistant. As this reaction assistant, a radical generator, acid, base, organic salt and inorganic salt are preferred. Examples of the radical generator include dialkyl peroxides, diacyl peroxides, peroxycarbonates, hydroperoxides and peroxyketals.

The functionalized polyphenylene ether resin (A) of the invention may be a polyphenylene ether having substantially all the molecular chains

thereof functionalized or a polyphenylene ether having, mixed therein, unfunctionalized polyphenylene ether molecular chains and functionalized polyphenylene ether molecular chains. From the viewpoint of color tone and less generation of foreign matter, a ratio of the functionalized polyphenylene ether molecular chains to all the molecular chains is preferably 70% or greater, more preferably 80% or greater, still more preferably 90% or greater and still more preferably 95% or greater.

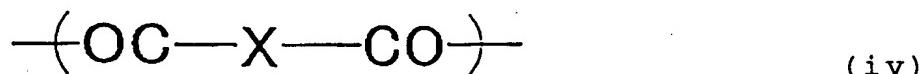
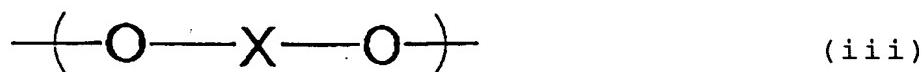
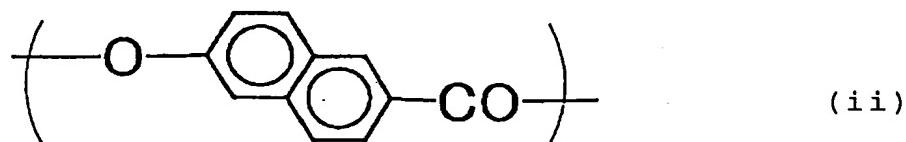
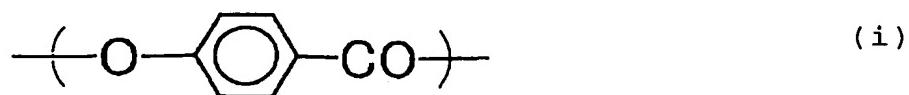
To 100 parts by weight of the polyphenylene ether (a), the modifier (b) is preferably added in an amount of 0.01 to 10.0 parts by weight. This amount is more preferably 0.1 to 5.0 parts by weight, still more preferably 0.1 to 1.0 parts by weight. Amounts less than 0.01 part by weight are insufficient for alloying with the component (B). Amounts greater than 10.0 parts by weight, on the other hand, become a cause for lowering of heat resistance or deterioration of color tone of a molded product available from the resin composition of the invention.

The functionalized polyphenylene ether resin (A) of the invention may contain an aromatic vinyl

polymer within an extent not damaging the characteristics of the invention. Examples of the aromatic vinyl polymer include atactic polystyrene, syndiotactic polystyrene, high impact polystyrene and acrylonitrile-styrene copolymer. When a mixture of a polyphenylene ether resin and an aromatic vinyl polymer is used, the amount of the polyphenylene ether resin is, from the viewpoint of heat resistance, at least 70 wt.%, preferably 80 wt.%, more preferably at least 90 wt.% based on the total amount of the polyphenylene ether resin and aromatic vinyl polymer.

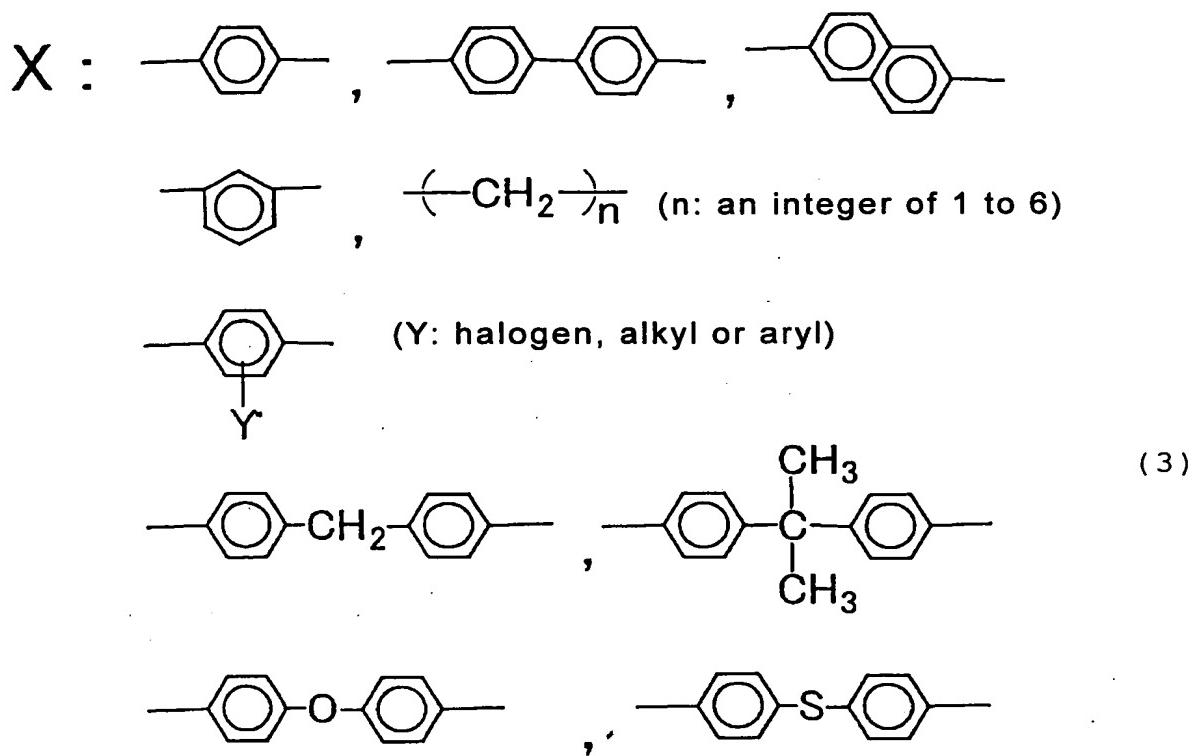
As the liquid-crystal polyester (B) of the invention, known polyesters which are called "thermotropic liquid-crystal polymers" can be used. Examples thereof include thermotropic liquid-crystal polyesters having, as a main constitutional unit, p-hydroxybenzoic acid and polyethylene terephthalate, thermotropic liquid-crystal polyesters having, as a main constitutional unit, p-hydroxybenzoic acid and 2-hydroxy-6-naphthoic acid and thermotropic liquid-crystal polyesters having, as a main constitutional unit, p-hydroxybenzoic acid, 4,4'-

dihydroxybiphenyl and terephthalic acid. No particular limitation is imposed on them. As the liquid-crystal polyesters (B) to be used in the invention, those having the following structural units (i) and (ii), and optionally (iii) and/or (iv) are preferred.



In the above-described formulas, the structural units (i) and (ii) are a structural unit of polyester prepared from p-hydroxybenzoic acid and a structural unit prepared from 2-hydroxy-6-naphthoic acid. Use of these structural units (i) and (ii) makes it possible to obtain a

thermoplastic resin composition of the invention having excellent heat resistance and fluidity and being well balanced in mechanical properties such as rigidity. As X in the above-described structural units (iii) and (iv), one or more than one can be selected freely from the following formulas (3).



Preferred as the structural formula (iii) is a structural unit prepared from ethylene glycol, hydroquinone, 4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,6-dihydroxynaphthalene or bisphenol A, of which that from ethylene glycol, 4,4'-dihydroxybiphenyl or

hydroquinone is more preferred, with that from ethylene glycol or 4,4'-dihydroxybiphenyl being particularly preferred. Preferred as the structural formula (iv) is a structural unit prepared from terephthalic acid, isophthalic acid or 2,6-dicarboxynaphthalene, of which that from terephthalic acid or isophthalic acid is more preferred.

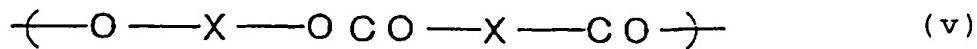
As the structural formula (iii) or (iv), one or more than one structural units exemplified above may be used in combination. More specifically, when at least two structural units are used in combination, examples of the combination for the structural formula (iii) include 1) a structural unit prepared from ethylene glycol/a structural unit prepared from hydroquinone, 2) a structural unit prepared from ethylene glycol/a structural unit prepared from 4,4'-dihydroxybiphenyl, 3) a structural unit prepared from hydroquinone/a structural unit prepared from 4,4'-dihydroxybiphenyl.

Examples of the combination for the structural formula (iv) include 1) a structural unit prepared from terephthalic acid/a structural unit prepared from isophthalic acid and 2) a structural unit

prepared from terephthalic acid/a structural unit prepared from 2,6-dicarboxynaphthalene. In these two components, the amount of terephthalic acid is preferably 40 wt.% or greater, more preferably 60 wt.% or greater and especially 80 wt.% or greater. By setting the amount of terephthalic acid at 40 wt.% or greater in the two components, the resulting resin composition has relatively good fluidity and heat resistance. Although there is no particular limitation imposed on the using ratio of the structural units (i), (ii), (iii) and (iv) in the liquid-crystal polyester component (B), the structural units (iii) and (iv) are used essentially in an equimolar amount.

A structural unit (v) made of structural units (iii) and (iv) can be used as the structural unit in the component (B). Specific examples include 1) a structural unit prepared from ethylene glycol and terephthalic acid, 2) a structural unit prepared from hydroquinone and terephthalic acid, 3) a structural unit prepared from 4,4'-dihydroxybiphenyl and terephthalic acid, 4) a structural unit prepared from 4,4'-dihydroxybiphenyl and isophthalic acid and 5) a structural unit prepared from bisphenol A and

terephthalic acid.



Into the liquid-crystal polyester component (B) of the invention, another structural unit prepared from an aromatic dicarboxylic acid, aromatic diol or aromatic hydroxycarboxylic acid can be introduced as needed within a range of a small amount not damaging the object of the invention. A temperature at which the component (B) starts indicating a liquid crystal condition in a molten state (which will hereinafter be called "liquid-crystal starting temperature") is preferably 150 to 350°C, more preferably 180 to 320°C, particularly preferably 200 to 300°C. By adjusting the liquid-crystal starting temperature to this range, the resin composition thus obtained has favorable color tone and is well balanced in heat resistance and moldability. The liquid-crystal starting temperature set at 150 to 270°C is preferred particularly for the appearance of the molded product of the resulting resin composition. In addition, when the liquid-crystal starting temperature is set at 250 to 350°C, the

abrasion resistance, chemical resistance, rigidity, creep resistance and rib strength at high temperature of the resulting resin composition can be maintained in a preferable range.

The heat distortion temperature (under a load of 1.82 MPa, in accordance with ASTM D648) of the component (B) of the invention is preferably 130 to 300°C, more preferably 150 to 280°C, particularly preferably 170 to 270°C. By adjusting the heat distortion temperature within the above-described range, the resulting resin composition has desirable heat resistance and relatively good balance in mechanical properties. When the heat distortion temperature is adjusted within a range of 130 to 270°C, the resulting resin composition is imparted with relatively good moldability and hinge properties and is reduced in boss cracks. When the heat distortion temperature is adjusted within a range of 210 to 300°C, the resulting resin composition is imparted with relatively good creep resistance and rigidity at high temperature and a cycle of injection molding can be shortened comparatively.

The dielectric dissipation factor ( $\tan \delta$ ) at

25°C and 1 MHz of the liquid-crystal polyester component (B) of the invention is preferably 0.03 or less, more preferably 0.02 or less. The smaller this dielectric dissipation factor, the smaller a dielectric loss, which makes it possible to suppress generation of an electric noise when the resin composition is used as a raw material for electric-electronic parts. Particularly at 25°C in a high-frequency region, that is, in a region of 1 to 10 GHz, the dielectric dissipation factor ( $\tan \delta$ ) is preferably 0.03 or less, more preferably 0.02 or less.

The apparent melt viscosity (shear rate: 100/sec at liquid-crystal starting temperature + 30°C) of the liquid-crystal polyester component (B) of the invention is preferably 100 to 30000 poises, more preferably 100 to 20000 poises, particularly 100 to 10000 poises. By adjusting the apparent melt viscosity within this range, the resulting resin composition has preferable fluidity. The thermal conductivity of the component (B) of the invention under a molten state (liquid-crystal state) is preferably 0.1 to 2.0 W/mK, more preferably 0.2 to 1.5 W/mK, especially 0.3 to 1.0 W/mK. Adjustment of the

thermal conductivity under a molten state (liquid-crystal state) within this range makes it possible to relatively shorten the injection molding cycle of the resulting resin composition.

In the invention, the functionalized polyphenylene ether resin composition (A) is added in an amount of 99 to 1 wt.%, preferably 99 to 10 wt.%, more preferably 80 to 20 wt.%. At an amount exceeding 99 wt.%, the moldability drastically lowers, while at an amount less than 1 wt.%, the functional group of the component (A) does not exhibit its efficacy and sufficient compatibilizing effects are not available.

The liquid-crystal polyester as the component (B) of the invention is added in an amount of 1 to 99 wt.%, preferably 10 to 90 wt.%, more preferably 20 to 80 wt.%. Amounts exceeding 99 wt.% impair exhibition of surface smoothness, causing lowering in appearance and in addition, increase a cost. At an amount less than 1 wt.%, on the other hand, sufficient moldability is not available.

The compound containing a polyvalent metal element (C) in the invention is a compound containing a metal element which may be monovalent, divalent or trivalent. The compound

(C) containing a monovalent, divalent and trivalent metal element in the invention is a metal-containing inorganic compound or organic compound. Moreover, the component (C) of the invention is essentially a compound having a metal element as a main component.

Specific examples of the metal element which may be monovalent, divalent or trivalent include Li, Na, K, Zn, Cd, Sn, Cu, Ni, Pd, Co, Fe, Ru, Mn, Pb, Mg, Ca, Sr, Ba and Al elements. Among them, Zn, Sn, Mg, Cd and Al are preferred, with the Zn element being more preferred. Specific examples of the compound containing a metal element which may be monovalent, divalent or trivalent include oxides, sulfides and aliphatic carboxylates of the above-exemplified metal elements. Specific examples of the oxides include  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Specific examples of the sulfides include  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{RuS}$ ,  $\text{RuS}_4$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$  and  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Examples of the aliphatic carboxylates include lithium stearate, sodium stearate, potassium stearate, zinc

stearate, cadmium stearate, tin stearate, copper stearate, nickel stearate, palladium stearate, cobalt stearate, ferrous stearate, ferric stearate, ruthenium stearate, manganese stearate, lead stearate, magnesium stearate, calcium stearate, strontium stearate, barium stearate and aluminum stearate. Among them, preferred are ZnO, ZnS, zinc stearate, CdO, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In the invention, the amount of the compound (C) containing a polyvalent metal element is preferably 0.001 to 5 parts by weight, more preferably 0.01 to 3 parts by weight, still more preferably 0.1 to 1 part by weight based on 100 parts by weight, in total, of the components (A) and (B). Co-existence of this component (C) drastically improves impact resistance, particularly, brings about a marked improvement in dart drop impact. When the amount of the component (C) is less than 0.001 part by weight, sufficient effects for improving impact resistance are not available. Amounts exceeding 5 parts by weight, on the other hand, only cause an increase in the specific gravity of the composition.

Examples of the inorganic filler (D), as a strength imparting agent, in the invention include

inorganic compounds such as glass fibers, metal fibers, potassium titanate, carbon fibers, silicon carbide, ceramics, silicon nitride, mica, nepheline syenite, talc, wollastonite, slag fibers, ferrite, glass beads, glass powder, glass balloon, quartz, quartz glass, titanium oxide and calcium carbonate. Among them, glass fibers and carbon fibers are preferred for balance among fluidity, heat resistance and mechanical properties. Glass fibers are more preferred. No limitation is imposed on the shape of such inorganic fillers and free selection from fibrous, plate-type and spherical inorganic fillers is possible.

Two or more inorganic fillers exemplified above can be used in combination. If necessary, the inorganic fillers may be provided for use after pretreatment with a coupling agent such as silane and titanium one.

The amount of the inorganic filler (D) is added in an amount of 0.1 to 200 parts by weight, preferably 1 to 100 parts by weight, more preferably 2 to 20 parts by weight based on 100 parts by weight, in total, of the components (A) and (B). Amounts less than 0.1 can not easily

impart the resin composition with sufficient rigidity and heat resistance, while amounts exceeding 200 parts by weight can not easily impart the resin composition with sufficient fluidity.

In the invention, another additional component can be added, together with the above-described components, as needed within an extent not impairing the characteristics and advantages of the invention. Examples include antioxidants, flame retardants (such as organic phosphate ester compounds, inorganic phosphorus compounds and aromatic halogen flame retardants), elastomers (such as ethylene/propylene copolymer, ethylene/1-butene copolymer, ethylene/propylene/non-conjugated diene copolymer, ethylene/ethyl acrylate copolymer, ethylene/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/vinyl acetate/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/propylene-maleic anhydride copolymer, olefin copolymer, e.g., ABS, polyester polyether elastomer, polyester/polyester elastomer, block copolymer of aromatic vinyl compound and conjugated diene compound, and hydrogenated block copolymer of aromatic vinyl compound and conjugated diene compound),

plasticizers (such as oil, low-molecular-weight polyethylene, epoxidized soybean oil, polyethylene glycol and fatty acid ester), flame retardants, weather(light)-resistance improvers, nucleating agents, lubricants, inorganic conductivity imparting agents (such as conductive metal fibers, conductive carbon black and carbon black), various colorants and mold releasing agents.

The resin composition of the invention can be prepared in various manners. For example, it can be prepared by melt-kneading with heat using a single-screw extruder, twin-screw extruder, roll, kneader, Brabender Plastograph or Banbury mixer. Among them, melt-kneading using a twin-screw extruder is most preferred. Although no particular limitation is imposed on the melt-kneading temperature, it can usually be selected freely from 150 to 300°C.

The resin composition can also be prepared by charging the polyphenylene ether (a) and the modifier (b) from a first feed port of an extruder, controlling the temperature inside of the extruder at a position between the first feed port to a second feed port, thereby kneading and reacting the mixture at a temperature of from room

temperature or greater but not greater than the melting point of (a) to prepare a functionalized polyphenylene ether resin (A), setting a temperature upstream of the second feed port at a temperature permitting melting of both the components (A) and (B), charging a liquid-crystal polyester (B) from the second feed port and melt-kneading the functionalized polyphenylene ether (A), the liquid-crystal polyester (B) and the like in the extruder.

The resin composition thus obtained can be molded into various parts in a conventionally known manner such as injection molding, extrusion molding and blow molding. Such molded products are excellent in the balance of heat resistance, flame retardancy and fluidity and they are called "heat-resistant parts" in the invention. They are particularly suitable for applications requiring heat resistance and flame retardancy such as heat resistant parts for automobiles and office machines. Examples of the heat resistant parts for automobiles include alternator terminal, alternator connector, IC regulator, potentiometer base for light dimmer, various valves such as exhaust gas valve, joint of engine coolant,

carburetor main body, carburetor spacer, exhaust gas sensor, coolant sensor, oil temperature sensor, brake pad wear sensor, throttle position sensor, crank shaft position sensor, air flow meter, brake pad abrasion sensor, thermostat base for air conditioner, flow control valve of heater hot-air, brush holder for radiator motor, water pump impeller, turbine vane, wiper motor parts, distributor, starter switch, starter relay, wire harness for transmission, window washer nozzle, air conditioner panel switch substrate, fuse connector, horn terminal, insulating plate for electrical components, step motor rotor, brake piston, solenoid bobbin, engine oil filter, parts such as ignition device case, wheel cap, lamp socket, lamp housing, lamp extension and lamp reflector. Among them, lamp extension, and lamp reflector are preferred for balance among light weightness, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties. As the heat resistant parts for office machines, parts of household or office electric appliances typified by parts of air conditioner, parts of typewriter and parts of word processor; office-computer-related parts; telephone-related parts; facsimile related parts;

and copying-machine-related parts are preferred.

Among them, peripheral parts of a toner fixing roll of a copying machine are preferred in consideration of the balance among heat resistance, flame retardancy, mechanical properties and specific gravity. Parts obtained by molding a resin composition of the invention added with a conductivity imparting agent are suited as a separator for fuel cell because they are excellent in conductivity, fluidity, heat resistance and flame retardancy.

Reasons why the resin composition of the invention is excellent in physical properties, particularly, excellent in color tone and less generation of black foreign matter has not been clarified completely yet, but they can be presumed for example as follows. Specifically, in order to functionalize a polyphenylene ether, a high temperature process is required in the conventional melting method, which modifies the functional group further or induces side reactions such as transfer reaction of polyphenylene ether molecular chains and causes a change in molecular weight, coloration or generation of black foreign matter. In the invention, on the other hand, the

composition is functionalized at a temperature not greater than the melting point of the polyphenylene ether, that is, at a relatively low temperature so that undesirable side reactions of the polymer are suppressed. In addition, it can also be presumed that the functional group of the functionalized polyphenylene ether resin (A) maintains high reactivity without being deactivated and mutual action between the functional group and a hydroxyl or carboxyl group of the liquid-crystal polyester (B) is improved.

#### EXAMPLES

The present invention will hereinafter be described based on Examples. It should however be borne in mind that the invention is not limited to the following Examples insofar as it does not depart from the scope of the invention.

(Preparation Example 1) Preparation example of functionalized polyphenylene ether (PPE-1)

a-1: Polyphenylene ether (which is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) having a reduced viscosity of 0.43 and obtained by oxidation polymerization of 2,6-dimethyl phenol and which

exhibited a single peak and had a melting point of 250°C, when measured using a differential scanning calorimeter (DSC) assuming that a peak top temperature of the temperature-heat flow graph obtained at a heating rate of 20°C/minute is designated as a melting point.)

b-1: Maleic anhydride

In an autoclave equipped with a thermometer for measuring the inside temperature, an oil jacket, and a gas inlet with an agitator, 10 kg of the polyphenylene ether (a-1) and 0.05 kg of the modifier (b-1) were charged. At room temperature, an inside pressure was reduced to 10 mmHg through the gas inlet, followed by introduction of nitrogen of an atmospheric pressure to charge the inside with nitrogen.

After repetition of the above-described operation three times, the autoclave was hermetically sealed. The (a-1) and (b-1) discharged from the system upon pressure reduction and nitrogen purging were collected. The (a-1) and (b-1) discharged from the system were found to be 0.1 kg and 0.008 kg, respectively.

An oil set at 200°C was circulated through the oil jacket to operate the agitator and stirring

was continued for 1 hour. After oil circulation was stopped and the autoclave was allowed to stand until the inside temperature became room temperature, the autoclave was opened and the contents (c-1) in the powdery form were collected. It was found that the contents did not contain molten substances and the mass of the contents (c-1) was 10.0 kg.

The contents (c-1) were washed with 50 liter of acetone, followed by filtration through a filter. This operation was repeated five times to obtain the washed substance 1 (d-1) and filtrate 1 (e-1). Analysis results of gas chromatogram revealed that the modifier (b-1) contained in the filtrate 1 (e-1) was 0.005 kg. A 20 g portion of a dried substance obtained by drying of the washed substance 1 (d-1) was subjected to reflux extraction from 40 ml of acetone by using a Soxhlet extractor, whereby a washed substance 2 (g-1) with hot acetone and an extract (h-1) were obtained. Analysis results of gas chromatogram revealed that no modifier (b-1) was contained in the extract (h-1).

The dried substance 1 (f-1) was inserted between a laminate of a polytetrafluoroethylene

sheet, aluminum sheet and iron sheet which had been stacked in this order and then compression molded at 10 MPa, whereby a film (i-1) was obtained. By similar operations, a film (a-1) was obtained from the polyphenylene ether (a-1). The infrared spectroscopic analysis of the resulting film (i-1) was made using a "FT/IR-420 model" Fourier transform infrared spectrophotometer manufactured by Nippon Bunkosha Co., Ltd., resulting in observation, at  $1790\text{ cm}^{-1}$ , of a peak derived from maleic acid added to the polyphenylene ether. The amount of the modifier (b-1) added to the polyphenylene ether was found to be 0.31 part by weight.

This dried substance 1 (f-1) was provided for Examples as the functionalized polyphenylene ether (PPE-1). It was found to have an average particle size of 110  $\mu\text{m}$ .

(Preparation Example 2) Preparation Example of functionalized polyphenylene ether (PPE-2)

In a similar manner to Preparation Example 1 except for the addition of 0.3 part by weight of 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexane upon charging, the functionalized polyphenylene ether

(PPE-2) was obtained. It was confirmed that the resulting product had the modifier (b-1) added thereto in an amount of 0.40 part by weight and had an average particle size was 140  $\mu\text{m}$ .

(Preparation Example 3) Preparation example of functionalized polyphenylene ether (PPE-3)

In an autoclave tank, 0.5 kg of the modifier (b-1) was charged and the autoclave was pipe-connected with a "FM10C/I model" Henschel mixer manufactured by Mitsui Mining Co., Ltd. In the Henschel mixer, 2 kg of the polyphenylene ether (a-1) in the powdery form was charged. It was stirred at 600 rpm while the tank was purged with a nitrogen gas stream. An oil of 200°C was fed to the jacket of the mixer, and the polyphenylene ether (a-1) powder was heated until it became 190°C. The autoclave tank was then put into an oil bath to adjust the temperature of the modifier (b-1) in the tank at 190°C. When the temperatures of the polyphenylene ether (a-1) powder and modifier (b-1) became stable at 190°C, 1 L/min of nitrogen was fed from the autoclave tank to the direction of the Henschel mixer and a gas mixture of the modifier (b-1) and nitrogen was fed to the

Henschel mixer. At this time, the outlet valve of the Henschel mixer for nitrogen was opened to permit continuous circulation of the gas mixture of the modifier (b-1) and nitrogen. Without changing the condition, stirring and gas circulation were continued for 20 minutes. Twenty minutes later, the oil of 200°C was taken out from the jacket and instead, an oil of room temperature was fed to cool the polyphenylene ether powder in the mixer tank to room temperature. The polyphenylene ether powder thus obtained was extracted from hot acetone as in Example 1 to remove the unreacted modifier (b-1), whereby the functionalized polyphenylene ether (PPE-3) was obtained. It was confirmed that the resulting product had the modifier (b-1) added thereto in an amount of 0.56 part by weight and had an average particle size of 120 µm.

(Referential Example 1) Referential Example of  
polyphenylene ether (PPE-4)

The polyphenylene ether (a-1) powder which was a raw material employed in Preparation Example 1 was designated as the polyphenylene ether (PPE-4). Its average particle size was found to be 90 µm.

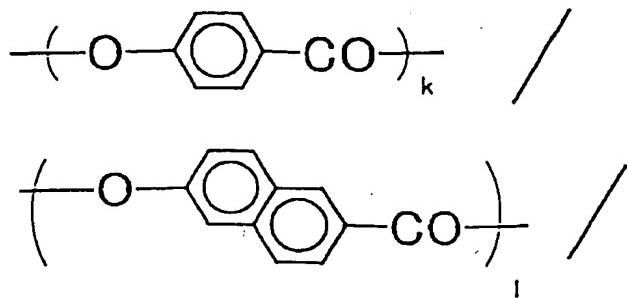
(Referential Example 2) Referential Example of  
polyphenylene ether modified by melting (PPE-5)

A reaction was conducted by melt-kneading 100 parts by weight of the polyphenylene ether (a-1) and 1 part by weight of the modifier (b-1) in a twin screw extruder ("ZSK-25", manufactured by WERNER & PFLEIDERER Corp.) set at 300°C and equipped with a vent port. The pellets thus obtained were pulverized, followed by washing with acetone, whereby the polyphenylene ether modified by melting (PPE-5) was obtained. It was confirmed that the resulting product had the modifier (b-1) added thereto in an amount of 0.41 part by weight and had an average particle size of 900 µm.

(Preparation Example 4) Preparation Example of  
liquid-crystal polyester (LCP-1)

Under a nitrogen atmosphere, p-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-6-naphthoic acid and acetic anhydride were charged, followed by melting under heat and polycondensation, whereby the liquid-crystal polyester (LCP-1) having the below-described theoretical structural formula was obtained. The component ratio of the composition

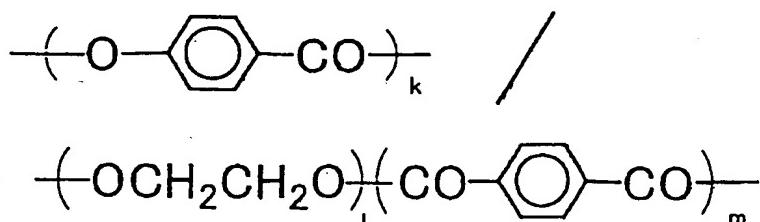
is indicated by a molar ratio.



$$k/l = 0.73/0.27$$

(Preparation Example 5) Preparation example of liquid-crystal polyester (LCP-2)

Under a nitrogen atmosphere, p-hydroxybenzoic acid, polyethylene terephthalate and acetic anhydride were charged, followed by melting under heat and polycondensation, whereby the liquid-crystal polyester (LCP-2) having the below-described theoretical structural formula was obtained. The component ratio of the composition is indicated by a molar ratio.

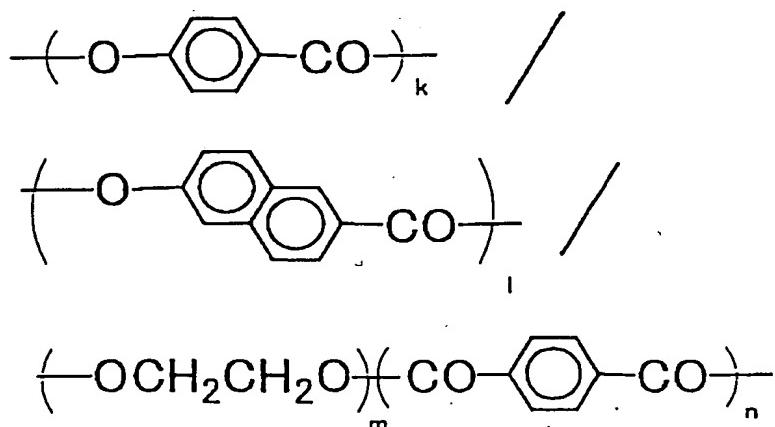


$$k/l/m = 0.82/0.18/0.18$$

(Preparation Example 6) Preparation example of

liquid-crystal polyester (LCP-3)

Under a nitrogen atmosphere, p-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-6-naphthoic acid, polyethylene terephthalate and acetic anhydride were charged, followed by melting under heat and polycondensation, whereby the liquid-crystal polyester (LCP-3) having the below-described theoretical structural formula was obtained. The component ratio of the composition is indicated by a molar ratio.

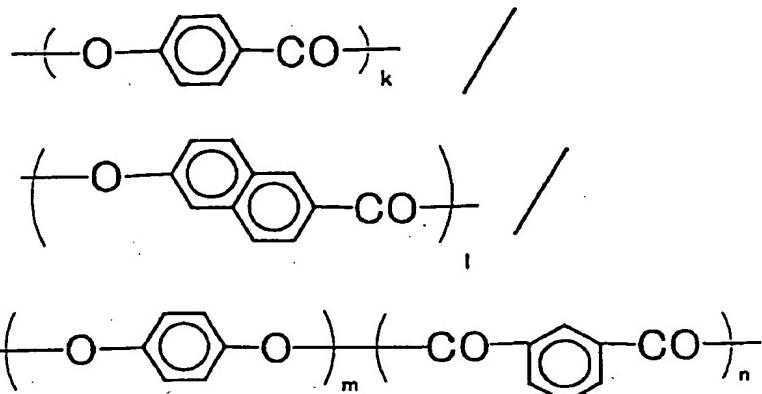


$$k/l/m/n = 0.7/0.1/0.2/0.2$$

(Preparation Example 7) Preparation example of  
liquid-crystal polyester (LCP-4)

Under a nitrogen atmosphere, p-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-6-naphthoic acid, hydroquinone, isophthalic acid and acetic anhydride were charged, followed by melting under heat and

Polycondensation, whereby the liquid-crystal polyester (LCP-4) having the below-described theoretical structural formula was obtained. The component ratio of the composition is indicated by a molar ratio.



$$k/l/m/n = 0.7/0.2/0.1/0.1$$

(Referential Example 3) Referential Example of master batch pellets as an additive

After dry blending of 23 parts by weight of tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite ("Mark 2112", product of Asahi Denka Kogyo K.K.), 23 parts by weight of zinc oxide (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), 23 parts by weight of zinc sulfide (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and 31 parts by weight of polystyrene ("H9405", product of A&M Styrene Co., Ltd.), the mixture was melt-kneaded by a twin screw extruder ("ZSK-25",

manufactured by WERNER & PFLEIDERER Corp.) set at 230°C and equipped with a vent port, whereby master batch pellets were obtained as a stabilizer. These pellets were provided for Examples as a stabilizer (hereinafter abbreviated as "MB").

Physical properties of each of the resin compositions were each evaluated in the following manner.

(1) Molding:

The pellets obtained in Examples or Comparative Examples were molded using an injection molder ["IS-80EPN", manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.] set at a cylinder temperature of 330/330/320/310°C, injection rate of 85% and mold temperature of 90°C. The pellets obtained in Examples 10 and 11 and Comparative Example 4 were however molded at a cylinder temperature of 275/275/265/255°C, injection rate of 60% and mold temperature of 70°C.

(2) Color tone:

The pellets were molded into a plate piece of 90 mm long, 50 mm wide and 2.5 mm thick and L, a and b of the molded product at 23°C were measured

using a colorimeter ("ZE2000", product of Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.). In accordance with the below-described equation, whiteness: W (Lab) was calculated. The higher whiteness means better color tone.

$$W \text{ (Lab)} = 100 - ((100 - L)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$$

(3) Less generation of black foreign matter:

After retention for 5 minutes upon molding, a plate of 90 x 50 x 2.5 mm was molded under the above-described conditions (1). The resulting molded plate was pulverized and the whole amount was dissolved in 100 ml of chloroform. The solution was filtered through a filter paper of 10 cm in diameter. After completion of the filtration, the number of black foreign matter(s) was counted with the naked eye. The white solid was liquid-crystal polyester or inorganic filler insoluble in chloroform so it was not counted.

(4) Fluidity:

A gauge pressure when a 1-mm short appeared upon molding of the pellets obtained in the Examples into an ASTM dumbbell specimen of 3.2 mm thick under the molding conditions described above in (1) was measured. In the below-described table, this pressure is expressed as SSP (MPa)

(abbreviation of Short Shot Pressure).

(5) Heat resistance (DTUL):

The pellets obtained in the Examples were molded into an ASTM strip specimen of 3.2 mm thick under the molding conditions described above in

(1). Heat distortion temperature of the resulting specimen was measured under a load of 1.82 MPa.

(6) Flame retardancy:

An ASTM strip specimen of 1.6 mm thick x 127 mm long x 12.7 mm wide was obtained by molding and a burning test was conducted based on UL-94

Vertical Burning Test of Underwriters

Laboratories. Described specifically, this burning test was made on five specimens. Assuming that a time from removal of a flame after ignition of each specimen therewith for 10 seconds until extinction of the flame is a combustion time  $t_1$  (second) and a time from removal of a flame after ignition of the specimen therewith again for 10 seconds until extinction of the flame is a combustion time  $t_2$  (second), an average combustion time of  $t_1$  and  $t_2$  of each of five specimens was determined. In addition, it was rated as V-0, V-1 or V-2 in accordance with the UL standards.

(7) Flexural properties:

A bending test of an ASTM strip specimen of 3.2 mm thick was conducted at a span distance of 50 mm and test speed of 3 mm/min by using an autograph ("AG-5000", product of Shimadzu Corporation), whereby a flexural modulus (FM) and flexural strength (FS) were measured.

(8) Tensile properties:

A tensile test of an ASTM dumbbell specimen of 3.2 mm thick was conducted at a chuck distance of 115 mm and test speed of 20 mm/min by using an autograph ("AG-5000", product of Shimadzu Corporation), whereby a tensile modulus (TM) and tensile strength (TS) were measured.

(9) Impact resistance:

(9-1) Dart impact and ductile fracture:

Measurement of the specimen similar to that employed in the above (2) was conducted under a dropping load of 6.5 kg and drop height of 100 cm by using a dart impact tester (product of Toyo Seiki Co., Ltd.) and whole absorption energy, which is the sum of cracking energy and propagation energy upon fracture was designated as a dart impact (J/m). The greater the dart impact, the better impact resistance. When a plate specimen is observed from a thickness direction

after the fracture test, a state wherein deformation as if hammered thin has occurred at the dart dropped part is defined as ductile fracture, while a state wherein complete gouging has occurred at the dart dropped part but the test piece is flat without deformation is defined as brittle fracture. Based on the above-described standards, ductile fracture was judged. The number of tests was set at n=5.

○: Ductile fracture occurred at any test n=5.

△: Ductile fracture occurred 1 to 4 times of n=5, while brittle fracture occurred at the remaining test(s).

×: Brittle fracture occurred at any test n=5.

#### EXAMPLES 1 TO 5 AND 8

The functionalized polyphenylene ether (PPE-1, PPE-2 or PPE-3) and the liquid-crystal polyester (LCP-1, LCP-2, LCP-3 or LCP-4) were melt-kneaded at a ratio (parts by weight) as shown in Table 1 by using a twin-screw extruder ("ZSK-25", product of WERNER & PFLEIDERER Corp.) set at 250 to 300°C and equipped with a vent port. The pellets thus obtained were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were

evaluated. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLES 6, 9 AND 11

In a similar manner to Example 1 except that the functionalized polyphenylene ether (PPE-1 or PPE-3) as a functionalized polyphenylene ether resin and the liquid-crystal polyester (LCP-2, LCP-3 or LCP4) were used; glass fibers ("Microglass RES03-TP30", product of NGF Company, these glass fibers which may hereinafter be abbreviated as "GF") were added by side feeding; and they were added at a ratio (parts by weight) as shown in Table 1. The pellets thus obtained were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 7

In a similar manner to Example 1 except that the functionalized polyphenylene ether (PPE-1) as a functionalized polyphenylene ether resin and the high impact polystyrene ("H9405", product of A&M Styrene Co., Ltd., which styrene may hereinafter be abbreviated as "HIPS") were used and components were mixed at a ratio as shown in Table 1, pellets

were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 1

In a similar manner to Example 1 except for the use of the un-functionalized polyphenylene ether (PPE-4) was used instead of the functionalized polyphenylene ether (PPE-1), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 2

In a similar manner to Example 1 except that the polyphenylene ether modified by melting (PPE-5) was used instead of the functionalized polyphenylene ether (PPE-1), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

### COMPARATIVE EXAMPLE 3

In a similar manner to Example 1 except for the omission of a liquid-crystal polyester, pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

### EXAMPLES 10 AND 11

In a similar manner to Example 1 except that components were used at a ratio as shown in Table 1 and the temperature of the twin-screw extruder equipped with a vent port was set at 170 to 275°C, pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the molded product were evaluated. The results are shown in Table 1.

### COMPARATIVE EXAMPLE 4

In a similar manner to Example 10 except for the use of the un-functionalized polyphenylene ether (PPE-4) instead of the functionalized polyphenylene ether (PPE-1), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and the physical

properties of the molded product were evaluated.

The results are shown in Table 1.

Table 1

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Comp- osition	(A) PPE-1	95	93	90			85	90	
	PPE-2				95	97			
	PPE-3								95
	PPE-4								
	PPE-5								
	HIPS						5		
	(B) LCP-1	5	4	10	4				2.5
	LCP-2		3						2.5
	LCP-3					3	5	5	
	LCP-4				1		10		
Physi- cal proper- ties	(D) GF					2			
	Color tone white- ness W (Lab)	59.3	62.8	64.9	58.8	53.3	69.4	62.2	63.3
	Less generation of black foreign matter	15	8	6	12	19	9	16	14
	Fluidity SSP (MPa)	5.2	5.1	4.3	5.2	5.3	3.2	3.5	4.9
	Heat resistance DTUL (°C)	185	183	181	184	185	185	179	185
	Flame retardancy Average combustion time (sec)	7.4	12	8.0	8.0	9.3	4.9	8.8	7.8
	(UL)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-1
	Bending properties FM (GPa)	2.77	2.89	3.04	2.80	2.73	3.21	2.69	2.99
	FS (MPa)	114	126	120	121	112	128	110	117
	Tensile properties TM (GPa)	1.76	1.83	2.02	1.73	1.74	2.21	1.71	1.79
	TS (MPa)	78	77	66	74	78	81	68	79

		Ex. 9	Com. Ex. 1	Com. Ex. 2	Com. Ex. 3	Ex. 10	Ex. 11	Com. Ex. 4	
Comp- osition	(A)	PPE-1			100	40			
		PPE-2					40		
		PPE-3	80						
		PPE-4		95				40	
		PPE-5			95				
	(B)	HIPS							
		LCP-1		5	5	60		60	
		LCP-2	10						
		LCP-3	10						
	(D)	LCP-4					60		
	(D)	GF	10				20		
Physi- cal proper- ties	Color tone	white- ness W (Lab)	71.1	50.4	48.6	6.9	79.2	78.4	65.2
	Less generation of black foreign matter		11	61	88	103	2	5	31
	Fluidity	SSP (MPa)	3.6	5.7	5.5	8.3	2.2	3.1	2.8
	Heat resistance	DTUL (°C)	186	182	182	185	174	187	175
	Flame retardancy	Average combustion time (sec)	6.2	8.5	13	11	4.2	3.5	4.1
		(UL)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
	Bending properties	FM (GPa)	3.52	2.80	2.79	2.52	6.37	8.78	6.47
		FS (MPa)	127	121	123	111	143	181	147
	Tensile properties	TM (GPa)	2.22	1.73	1.76	1.84	2.85	3.32	2.80
		TS (MPa)	84	74	74	73	113	129	114

As shown in Table 1, it has been understood that resin compositions of the invention composed of a functionalized polyphenylene ether and a liquid-crystal polyester can simultaneously attain sufficient color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties and particularly, they are excellent in color tone and less generation of black foreign matter. Excellent color tone can widen the design of molded products. Black foreign matter is presumed to appear owing to the progress of carbonization of a portion of the resin composition upon retention under high temperature at the time of extrusion and it may cause a lowering of insulation properties or physical properties. The smaller its content, the better. In electronic circuit parts, black foreign matter adversely affects not only insulation properties but also dielectric loss properties. It disturbs transmission of electric signals, leading to fatal defects of such parts. Accordingly, it has a significant meaning for polyphenylene ether resin compositions to be able to reduce a generation amount of black foreign matter. Even after retention upon molding, the resin compositions of

the invention generate a markedly small amount of black foreign matter, meaning excellent heat stability upon molding. This invention is of a marked utility value for the industrial field.

#### EXAMPLES 12 TO 17

In a similar manner to Examples 1 to 6 except that a compound selected from any one of ZnO (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), ZnS (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), the additive master batch pellets (MB) obtained in Referential Example 3, zinc stearate (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd., described as "St<sub>2</sub>Zn" in Table), SnO (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and MgO (JIS Special Grade, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) was added as a polyvalent metal-element-containing compound (C) at a ratio as shown in Table 2, pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the product were evaluated. The results are shown in Table 2.

#### EXAMPLE 18

In a similar manner to Example 8 except for the addition of 0.15 phr of ZnO (JIS Special Grade; product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the product were evaluated. The results are shown in Table 2.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 5

In a similar manner to Example 12 except for the use of the un-functionalized polyphenylene ether (PPE-4) instead of the functionalized polyphenylene ether (PPE-1), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in the above-described manner and physical properties of the product were evaluated. The results are shown in Table 2.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 6

In a similar manner to Example 12 except for the use of the polyphenylene ether (PPE-5) modified by melting instead of the functionalized polyphenylene ether (PPE-1), pellets were obtained. The resulting pellets were molded in

the above-described manner and physical properties of the product were evaluated. The results are shown in Table 2.

Table 2

			Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Com. Ex. 5	Com. Ex. 6
	(A)	PPE-1	95	93	90		95	97		95	
		PPE-2								2.5	5
		PPE-3								2.5	5
		PPE-4								95	95
		PPE-5									
(B)	LCP-1		5	4	10	4					
	LCP-2				3						
	LCP-3						3	5			
	LCP-4					1		10			
(C)	Kind (amount phr)		ZnO (0.15)	ZnO ZnS (0.15)	MB (1.0)	Si22n (0.15)	SnO (0.15)	MgO (0.30)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)	
(D)	GF							2			
	Impact resistance	Dart (J/m)	54.4	52.4	54.3	56.1	39.1	41.0	50.4	8.6	6.4
		Ductile fracture	o	o	o	o	Δ	Δ	o	x	x
Color tone	Whiteness W (Lab)		61.1	64.2	85.3	80.8	55.1	70.4	62.2	51.2	50.3
Less generation of black foreign matter			10	14	5	10	19	7	8	85	132
Fluidity	SSP (MPa)		5.5	5.3	4.4	5.7	5.6	3.5	5.4	7.2	6.9
Heat resistance	DTUL (°C)		184	183	182	184	185	185	185	182	182
Physical properties	Average combustion time (sec)		7.8	8.2	9.8	11.1	8.2	7.9	8.5	11.3	17
	(UL)		V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
Bending properties	FM (GPa)		2.78	2.92	3.11	2.71	2.72	3.22	2.91	2.79	2.76
	FS (MPa)		111	127	122	118	114	129	115	118	117
Tensile properties	TM (GPa)		1.79	1.81	2.04	1.70	1.73	2.23	1.78	1.71	1.73
	TS (MPa)		76	76	65	72	78	84	80	71	72

As shown in Table 2, it has been found that by adding a trace of a polyvalent metal-element-containing compound to the resin composition of the invention, more specifically, by mixing, in the solid phase, predetermined amounts of a functionalized polyphenylene ether resin, liquid-crystal polyester and polyvalent-metal-element-containing compound, dart impact properties as well as color tone, less generation of black foreign matter, fluidity, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties can be attained at a markedly high level.

## INDUSTRIAL APPLICABILITY

The present invention makes it possible to provide resin compositions having a sufficient level of color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties attained simultaneously and particularly, being excellent in color tone and less generation of foreign matter.

## **CLAIMS**

1. A resin composition obtained by melt-kneading:

(A) 99 to 1 wt.% of a functionalized polyphenylene ether resin obtained by reacting a mixture of:

(a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether, and

(b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected from non-aromatic conjugated diene compounds, dienophile compounds having one dienophile group and precursors for these diene or dienophile compounds at a reaction temperature of from room temperature to the melting point of (a); and

(B) 1 to 99 wt.% of a liquid-crystal polyester.

2. The resin composition according to claim 1, wherein the functionalized polyphenylene ether resin (A) has an average particle size of 10 to 500  $\mu\text{m}$ .

3. The resin composition according to claim

1, wherein the reaction temperature for obtaining the functionalized polyphenylene ether resin (A) is within a range of from room temperature to the glass transition point of (a).

4. The resin composition according to claim 1, wherein the reaction temperature for obtaining the functionalized polyphenylene ether resin (A) is within a range of from 120°C to 220°C.

5. The resin composition according to claim 1, wherein the modifier (b) is a compound having, in its molecular structure, at least one of (i) a carbon-carbon double bond and (ii) at least one of carboxyl group, oxidized acyl group, imino group, imide group, hydroxyl group and epoxy group.

6. The resin composition according to claim 1, wherein the modifier (b) is any one of maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, phenyl maleimide, itaconic acid and glycidyl methacrylate.

7. The resin composition according to claim 1, wherein the modifier (b) is maleic anhydride.

S2, 111910

8. The resin composition according to claim 1, which further comprises (C) 0.001 to 5 parts by weight of a compound containing a polyvalent metal element based on 100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

9. The resin composition according to claim 8, wherein the compound (C) containing a polyvalent metal element is at least one compound selected from ZnO, ZnS, SnO, SnS, zinc stearate, zinc acetate and MgO.

10. The resin composition according to claim 1, which further comprises (D) 0.1 to 200 parts by weight of an inorganic filler based on 100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

11. The resin composition according to claim 8, which further comprises (D) 0.1 to 200 parts by weight of an inorganic filler based on 100 parts by weight, in total, of (A) and (B).

12. A heat resistant part obtained by molding a resin composition according to any one of claims

1 to 11.

13. A heat resistant part according to claim  
12, wherein the heat resistant part is for  
automobiles or office machines.

## **ABSTRACT**

An object of the invention is to provide a resin composition with which color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties are simultaneously attained each in a sufficient level and which is particularly excellent in color tone and less generation of foreign matter.

Specifically, the present invention provides a resin composition obtained by melt-kneading: (A) 99 to 1 wt.% of a functionalized polyphenylene ether resin obtained by reacting a mixture of: (a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether, and (b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected from non-aromatic conjugated diene compounds, dienophile compounds having one dienophile group and precursors for these diene or dienophile compounds at a reaction temperature of from room temperature to the melting point of (a); and (B) 1 to 99 wt.% of a liquid-crystal polyester.